

2505
cat
Professor Percy Quensel

Stockholms Högskola

B. H. MASON

Mit bestem Dank v. Verf.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington 19.

Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure.

Von
PAUL NIGGLI.

Sonder-Abdruck

aus Band 84 (1913).

der

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JØRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen

Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme von **G. Tammann** in Göttingen. VII, 184 S. mit 28 Abbildungen im Text. 1907. M. 9.—

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höhern Druck.

Das periodische System. Seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik von **Georg Rudorf**, Ph. D., B. Sc. (London). Vermehrte und vom Verfasser vollständig umgearbeitete Deutsche Ausgabe. Die Übersetzung unter Mitwirkung von **Dr. Hans Riesefeld**, Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau. XV, 307 S. mit 11 Figuren im Text. 1904. M. 10.—

Technisch-chemische Jahrbücher: Die Geschichte des periodischen Systems ist verknüpft mit eingehenden Betrachtungen über die Natur der Atome, den Urstoff und die Verwandelbarkeit der Materie. Von besonderem Interesse erscheinen hier die Forschungen der Sternenspektroskopie oder der Astrochemie, an welchen in hervorragender Weise **Norman Lockyer** beteiligt ist.

Metallographie in elementarer Darstellung von **Dr. Rudolf Ruer**, Privatdozent an der Universität Göttingen. XII, 312 S. mit 127 Abbildungen im Text und 5 Tafeln. 1907. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Die Umschau: Das Werk von Ruer bietet eine treffliche Einführung in das Gebiet der Metallographie. An den ausführlichen theoretischen Teil schließen sich eine Reihe erprobter praktischer Beispiele an, die das Verständnis der Ausführungen besonders erleichtern.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von **H. Behrens**, Professor an der Polytechnischen Schule in Delft. VIII, 170 S. mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Geb. M. 14.—

Der Verfasser wendet sich mit seinen Untersuchungen an die Chemiker und Physiker, sowie an Dozenten der Metallurgie, des Maschinenfachs und der mechanischen Technologie. Für diesen Kreis von Lesern liegt der Schwerpunkt in der Methode, vor allem in der Anwendung vergleichender Untersuchung, die hier zum ersten Mal in größerem Umfang und bewußter Weise zur Anwendung gebracht ist. Von deren allgemeiner Anwendung erwartet der Verfasser einen großen Fortschritt in der Kenntnis der Metalle.

Bibliographien. — **R. Lucas**, Bibliographie der radioaktiven Stoffe. IV, 92 S. 1908. M. 3.—

R. J. Meyer, Bibliographie der seltenen Erden (Ceriterden, Yttererden und Thorium). 79 S. 1905. M. 2.—

A. Müller, Bibliographie der Kolloide. 32 S. 1904. M. 1.20.

W. Prandtl, Die Literatur des Vanadins 1804—1905. 117 S. 1906. M. 4.—

M. Sack, Bibliographie der Metallegierungen. VII, 77 S. 1903. M. 2.—

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington 19.

Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure.

Von

PAUL NIGGLI.

Mit 14 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit¹ ist ein ternäres System besprochen worden, das aus zwei schwerflüchtigen Bestandteilen und einer leichtflüchtigen Komponente besteht und bei dem keine Verbindungen auftreten. Wenn wir uns mit solchen Systemen befassen, deren theoretische und experimentelle Kenntnis zuerst durch A. SMITS gefördert wurde, so tun wir das stets im Hinblick auf die Existenz ähnlich komplizierter Systeme im magmatischen Schmelzfluß. Dem Magma sind eine Reihe von Substanzen eigen, die bei vulkanischen Exhalationen als Gase oder Dämpfe entweichen; H_2O , CO_2 , HCl , SO_2 oder deren Umsetzungsprodukte werden die wichtigsten sein. Solche Substanzen können aber auch mit den schwerer flüchtigen Bestandteilen des Magmas Verbindungen geben, die sich vor der allgemeinen Erstarrung im flüssigen Zustande befinden. Die Auskristallisation wasserhaltiger oder fluorhaltiger Verbindungen aus dem Magma und sehr wahrscheinlich auch die des Calcites² und Cancrinites ist beispielsweise durch die petrographischen Untersuchungen sichergestellt.

Es schien daher von Interesse, ein System schwer- und leichtflüchtiger Komponenten zu untersuchen, das bei leicht realisierbaren Temperaturen und Drucken Verbindungen geben kann.

Ein solches System, das zugleich auch wenigstens von indirekter Wichtigkeit bei magmatischen Vorgängen ist, liegt vor in:

Alkalioxyd, SiO_2 , CO_2 .

¹ Z. anorg. Chem. 75 (1912), 161; 77, 321.

² Siehe z. B. F. D. ADAMS, *Am. Journ. Sc.* [3] 48 (1894), 14. — O. STUTZER, *Centr. Min. Geol.* 1910, 433. — RACHEL WORKMANN, *Geol. Magaz.* 1911, 193 usw.

Die vollständige Untersuchung eines derartigen ternären Gebildes würde eine sehr große Zeit in Anspruch nehmen und in technischer Hinsicht große Schwierigkeiten darbieten, da das Verhalten weitgehend von Druck und Temperatur abhängig ist. Die hier mitgeteilten Untersuchungen behandeln nur einen sehr begrenzten Teil der Erscheinungen. Da sie aber, auch aus ihrem Zusammenhang losgelöst, Interesse beanspruchen, mögen sie hier zur Darstellung gelangen; ihre Beziehungen zum ganzen P - T - X -Diagramm werden zum Schlusse nur kurz gestreift.

Es handelt sich hier um die Gleichgewichtserscheinungen zwischen R_2O , SiO_2 , CO_2 im Schmelzfluß zwischen 900 und 1000°, wenn der Druck von einer Atmosphäre CO_2 herrscht.

Ältere Untersuchungen.

Wenn man in die Schmelzen der Alkalicarbonate SiO_2 einführt, so findet eine Reaktion statt, in deren Verlauf CO_2 entweicht. Diese Erscheinung ist schon mehrfach studiert worden, ohne daß eine eingehende Untersuchung vorgenommen wurde. Die Frage, die uns hier interessiert, ist die nach der Abhängigkeit der Menge des ausgetriebenen CO_2 von der Konzentration, der Temperatur und dem Druck.

Die ersten Untersuchungen wurden unternommen, um über die Wertigkeit des Si, resp. das Molekulargewicht des Siliciumoxyds Aufschluß zu erlangen. Man ging von der (falschen) Annahme aus, daß die entwickelte CO_2 -Menge ein Äquivalent oder ein Vielfaches von Äquivalenten des Kieselsäureanhydrids sein müsse. Alle Versuche wurden bei nicht näher bestimmter Temperatur („Rotglut“ oder „Gelbglut“) und unbekanntem Partialdruck des CO_2 ausgeführt.

YORKE¹ zeigte, daß die durch gleiche Mengen SiO_2 ausgetriebenen Mengen CO_2 verschieden sind, wenn man Kalium-, Natrium- oder Lithiumcarbonat benutzt. Er glaubte dies auf verschiedenes Molekulargewicht des Siliciumoxyds in den verschiedenen Schmelzen zurückführen zu müssen, das Molekulargewicht in K_2CO_3 sollte ca. 30.7, in Na_2CO_3 21.3, in Lithiumcarbonat 14.99 sein.

¹ YORKE, *Phil. Mag.* [4] 14 (1857), 476. — Siehe auch: H. ROSE, *Gilb. Ann. Phys.* 73 (1823), 84.

TH. SCHEERER¹ stellte fest, daß bei Rotglut sowohl aus Kalium- wie aus Natriumcarbonat kleinere Mengen CO_2 entwickelt werden als bei Gelbglut, und daß ferner mit zunehmendem Kieselsäuregehalt 1 Mol SiO_2 relativ weniger Carbonat zersetzt. Das natronreichste Silikat sei (in der heutigen Schreibweise) Na_4SiO_4 , die untere Grenze sei gegeben durch Na_2SiO_3 , ein intermediäres Silikat sei $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. Beim Kaliumcarbonat vermutete er die Grenzglieder $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ und $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

MALLARD² untersuchte die Geschwindigkeit der Zersetzung. Er fand, daß bei jeder Temperatur (Rotglut, Gelbglut usw.) die Menge des entweichenden CO_2 einem Grenzwert zustrebe.

EBELL³ zeigt am Kaliumcarbonat, daß bei mittlerer Rotglut jeder nachfolgende Zusatz von SiO_2 weniger CO_2 austreibt.

Alle diese Beobachtungen schienen unter dem Einfluß der neueren Betrachtungsweise dahin gedeutet werden zu müssen, daß sich in den Schmelzen der Alkalicarbonate mit SiO_2 ein Gleichgewichtszustand einstellt.

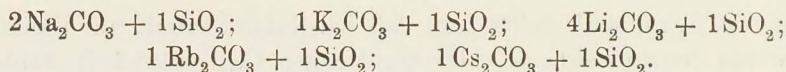
M. WITTORF⁴ wollte dies beweisen. In bedeckten Platintiegeln ist der durch Verdampfung verursachte Gewichtsverlust der Alkalicarbonate so gering, daß man bei Wägungen bis auf 1 mg den Gewichtsverlust gleich der Menge des entwickelten CO_2 setzen kann. WITTORF schmolz die Gemische der Alkalicarbonate mit SiO_2 zusammen. In einer bestimmten Höhe der Bunsenflamme und bei einer bestimmten Stellung des Tiegels sollte der Partialdruck des CO_2 0.07 Atmosphären sein. In dieser Stellung wurde erhitzt, bis konstantes Gewicht erreicht war. Nachher wurde unter den Platindeckel CO_2 geleitet, worauf die Schmelze eine gewisse Menge CO_2 aufnahm. Gleichzeitig wurde aber auch die Temperatur erniedrigt. Nachher wurde in der ersten Stellung wiederum ohne CO_2 -Zufuhr erhitzt, wobei das gleiche Gewicht sich einstellte, das zuerst vorhanden war. Wie die Temperaturen gemessen wurden, ist nicht näher angegeben. Da in die Schmelze kein Thermoelement eingeführt werden konnte und die Erhitzung über offener Bunsenflamme stattfand, ist den angegebenen Temperaturen 870 und 780° kein großes Gewicht beizulegen. Die untersuchten Mischungen waren:

¹ TH. SCHEERER, *Ann. Phys.* 116 (1860), 149.

² MALLARD, *Ann. Chim. Phys.* [4] 28 (1873), 105.

³ EBELL, *Dinglers polyt. Journ. Stuttgart* 228, 160. (Nach GMELIN-KRAUT.)

⁴ M. WITTORF, *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 187.



Streng genommen war dadurch ein echtes Gleichgewicht noch nicht bewiesen. Die beiden gleichen Endwerte wurden nur von einer Seite her, nämlich durch Abgabe von CO_2 erhalten. Es war daher nur bewiesen, daß je eine Mischung bei gleichen äußeren Bedingungen den gleichen reproduzierbaren Endwert in der CO_2 -Abgabe aufweist. Ob dieser Endwert dem Gleichgewichtszustand oder einem sogenannten „falschen Gleichgewicht“ entspricht, war nicht sichergestellt.

Die Folgerungen über den Einfluß des Partialdruckes waren insofern irreleitend, als mit der Änderung des Partialdruckes des CO_2 auch die Temperatur sich änderte, und zwar so, daß ihre Wirkungsweise im gleichen Sinne zur Geltung kommen mußte.

Es lag somit noch keine Untersuchung bei definierten Temperaturen und Drucken vor, die über die Natur des Gleichgewichtes Auskunft geben konnte.

Versuchsanordnung. (Siehe Fig. 1.)

Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Temperatur wurde ein elektrischer Platinwiderstandsofen benutzt. Die ganze Anlage ist sehr einfach, doch müssen einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, die das Gelingen der Versuche allein ermöglichen. Es war schon von WITTORF konstatiert worden, daß, wenn ein starker Strom CO_2 über die Schmelze hinstreicht, die Verdampfung von Carbonat merkliche Beträge erreichen kann, daß aber im bedeckten Tiegel die Verluste durch Verdampfung nicht in Frage kommen. Es wurde daher folgendes Schema gewählt. In der lichten Weite des Platinofens befand sich ein beidseitig herausragendes glasiertes Porzellanrohr von ca. 50 cm Länge und 50 mm äußerem Durchmesser. Der obere Teil des Rohres war durch einen Graphitdeckel verschlossen, durch den das Schutzrohr für das Thermoelement hindurchging.

An diesem Schutzrohr war, etwa 1 cm oberhalb des freien Endes des Thermoelementes, ein nach unten geschlossener Magnesia-zylinder befestigt. Unten war das Rohr mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, durch den das Zuleitungsrohr für die Kohlensäure hindurchging.

Drei einseitig geschlossene Magnesia-zylinder reichten bis ungefähr in die Mitte des Ofens. Im obersten ruhte der Platintiegel, in dem die Schmelze sich befand. Das Thermoelement reichte bis

nahe zur Oberfläche der Schmelzmasse, und der Boden des darüber befindlichen Magnesiazylinders befand sich nur etwa 1 mm über dem Rand des Platintiegels.¹ Dadurch wurde erreicht, daß der ganze Zylinder stets mit CO_2 unter Atmosphärendruck gefüllt war, ohne daß ein merklicher Strom über die Schmelze strich. Ferner war durch die allseitige Begrenzung die Temperatur im Innern des

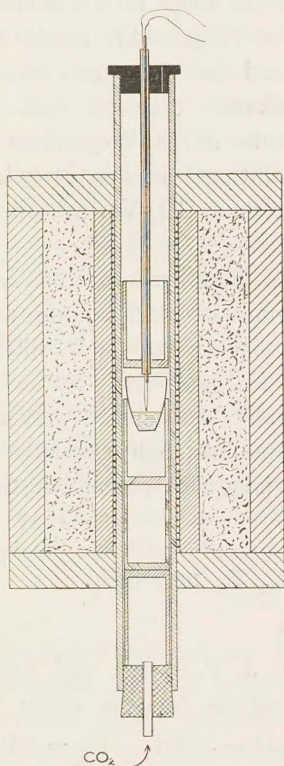


Fig. 1. Schnitt durch die Versuchsanordnung. Diese Anordnung erlaubte ein schnelles Wegbringen der Schmelzen aus dem Ofen und ermöglichte zugleich die Konstanthaltung eines Druckes von 1 Atmosphäre um den Tiegel. Der Platintiegel liegt auf kurzen Magnesiumzylindern; der Verbindungspunkt des Thermoelementes ist nahe der Oberfläche der Schmelze.

Tiegels sehr konstant, so daß nach einer gewissen Zeit der Unterschied zwischen der Temperatur der Schmelze und der Temperatur des Punktes innerhalb des Tiegels, in dem der Verbindungspunkt des Thermoelementes lag, nie mehr als 5° betrug.² Wichtig war

¹ In der beiliegenden Figur 1 ist der Zwischenraum etwas zu groß gezeichnet.

² Es ist eine Erfahrungstatsache, daß ein Thermoelement, das nicht in der Schmelze selbst steht, oft Temperaturangaben gibt, die in den günstigsten Fällen um 5° niedriger sind als die wahre Temperatur der Schmelze. Diese Fehlerquelle ist bei gleicher Versuchsanlage ungefähr konstant und beeinflusst somit nur die absolute Größe der Temperaturangabe.

ferner die möglichst rasche Abschreckung des Zustandes, da man die Wägungen natürlich bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen mußte. Daß bei der Erstarrung kein CO_2 entweicht, war schon früher festgestellt worden. Die Untersuchung des homogenen Schmelzkuchens, sowie später mitzuteilende Beobachtungen bestätigten das.

Es zeigte sich ferner, daß mit abnehmender Temperatur CO_2 (auch unter sehr geringem Partialdruck von CO_2) in die Schmelze aufgenommen wird. Selbst der erstarrte Tiegelinhalt zeigte diese Tendenz. Man konnte deshalb den Zustand fixieren, wenn man den Tiegel rasch in einem CO_2 -freien Dessikator erkalten ließ. Mit Hilfe der kleinen Magnesiazyylinder konnte durch Wegnahme des Pfropfens in wenigen Sekunden der Platintiegel in den Dessikator gestellt werden, wo sofort ohne irgendwelchen CO_2 -Verlust die Erstarrung stattfand.

Die Temperatur wurde mit einem im Geophysikalischen Laboratorium konstruierten Potentiometer gemessen und konnte durch Handregulierung mit Leichtigkeit auch zwischen 900 und 1000° auf $1-2^\circ$ konstant gehalten werden. Das Kohlendioxyd wurde teils aus Marmor dargestellt, teils einer Bombe entnommen. Wichtig erwies sich die Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Calciumchlorid, sowie die Reinigung von Salzsäure durch Kupfersulfat.

Das Gleichgewicht zwischen K_2CO_3 und SiO_2 .

a) Vorversuche.

Benutzt wurde Kaliumcarbonat von J. T. BAKER und kristallisiertes SiO_2 . Die dem Carbonat beigegebene Analyse zeigt:

$\text{K}_2\text{CO}_3 = 99.9754$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.0001$, $\text{CaO} = 0.001$, $\text{Fe} = 0.0005$,
 $\text{SiO}_2 = 0.001$, $\text{Na} = \text{Spur}$, $\text{Cl} = 0.002$, $\text{SO}_3 = 0.020$, $\text{KNO}_3 = \text{Spur}$,
 $\text{KOH} = \text{Spur}$.

Zur Prüfung, ob bei der Versuchsanlage Verdampfung in Betracht komme, diente folgender Versuch:

Getrocknetes K_2CO_3		=	4.905 g,
Gewicht mit Platintiegel		=	25.805 „
$\frac{1}{2}$ Stunde im Platinofen bei 900°		=	25.800 „
Eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde bei 900°		=	25.799 „
„ „ $\frac{1}{2}$ „ „		=	25.799 „
„ „ $\frac{1}{2}$ „ „		=	25.799 „
„ „ $\frac{1}{4}$ „ „		=	25.799 „

Der Gewichtsverlust von der ersten zur zweiten Wägung ist zum Teil auf etwas Feuchtigkeit, zum größeren Teil auf eine Dissoziation des Carbonats im Schmelzfluß zurückzuführen (s. S. 244). Die darauffolgende Konstanz des Gewichtes auf 1 mg verbürgt die Genauigkeit der Messungen, zum mindesten, wenn die Zeit 3 Stunden nicht überschreitet. Zusatz von SiO_2 erniedrigt naturgemäß den Dampfdruck. Bei einer etwas anderen Tiegelstellung, die bei einigen Experimenten ebenfalls in Betracht kam, mag folgender Versuch zu Rate gezogen werden.

1.304 g K_2CO_3 wurden mit 0.8035 g SiO_2 während ca. 60 Stunden im Ofen zwischen 900 und 1000° erhitzt. Die Temperatur hatte 16 Stunden lang den Höchstwert (1000°) inne. Nachher wurde die Schmelze analysiert, die Menge des SiO_2 hatte sich nicht verändert und statt ursprünglich 0.889 g K_2O wurden 0.874 g gefunden. Auch hier betrug der Verlust an Verdampfung im Mittel nicht mehr als 1 mg in 4 Stunden.

Das pulverisierte Kaliumcarbonat nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf und verändert sein Gewicht beim Wägen stetig. Geschmolzenes Kaliumcarbonat zeigt in der kurzen Wägezeit besser konstantes Gewicht. Es wurden daher die Carbonate immer zuerst rasch (um eine Dissoziation zu vermeiden) umgeschmolzen.

Das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes mögen die folgenden zwei Versuchsserien beweisen.

(Siehe Tabelle 1, S. 236.)

Im Experiment A ist beispielsweise der gleiche Zustand mit dem Gewicht 22.2485 (und Schwankungen einerseits gegen 22.249, andererseits gegen 22.248) sowohl durch CO_2 -Abgabe, wie durch CO_2 -Aufnahme erhalten worden. Die Erreichung desselben Zustandes einmal von einem CO_2 -reicheren Gemisch ausgehend, das andere Mal von einem CO_2 -ärmeren Gemisch, zeigt:

1. daß ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, und
2. daß die Verluste durch Verdampfung wenigstens für die beobachteten Temperaturen und die für das Gleichgewicht notwendigen Zeiten nicht in Betracht kommen. In Schmelzen mit sehr wenig SiO_2 ist bei längerer Zeitdauer eine Korrektur notwendig, weil die Wägungen auf $\frac{1}{10}$ mg genau sein müssen. Über die Genauigkeit der erhaltenen Daten läßt sich folgendes sagen. Es erwies sich als vorteilhaft, mit Gemengen zu arbeiten, deren Gewicht sich zwischen 1.4 und 3.1 g befand. Die Wägungen wurden im allgemeinen auf

A.

1.559 g K_2CO_3 + 0.211 g SiO_2 Totalgewicht mit Platintiegel 22.371 g. (Die Wägungen sind auf $\frac{1}{2}$ mg genau.) Erhitzung im Platinofen unter dem Druck von 1 Atmosphäre CO_2 .

Temp. ¹ in °	Zeit der konstanten Temperatur zwischen 2 Wägungen	Gewicht
898	ursprünglich	22.371
	$\frac{3}{4}$ Stunde	22.2515
	$\frac{1}{2}$ "	22.2505
	$\frac{1}{2}$ "	22.2495
	$\frac{1}{2}$ "	22.2485
	$\frac{1}{2}$ "	22.2490
956	$\frac{1}{4}$ "	22.2485
	ursprünglich (von 898°)	22.2485
	$\frac{1}{2}$ Stunde	22.237
898	$\frac{1}{2}$ "	22.2375
	ursprünglich (von 956°)	22.237
	$\frac{1}{2}$ Stunde	22.248
	$\frac{3}{4}$ "	22.2485
	$\frac{1}{2}$ "	22.248

B.

Mischung von 90 Molproz. K_2CO_3 + 10% SiO_2 . Totalgewicht 23.450 g. (Erhitzung im Platinofen unter dem Druck von 1 Atmosphäre CO_2 .)

Temp. in °	Zeit der konstanten Temperatur zwischen 2 Wägungen	Gewicht
898	ursprünglich	23.450
	$\frac{1}{2}$ Stunde	23.383
	$\frac{1}{2}$ "	23.384
	$1\frac{1}{2}$ "	23.3835
	$1\frac{1}{2}$ "	23.382
Temp. bis auf 910° gestiegen } 956	ursprünglich (von $900 \pm 10^\circ$)	23.382
	$\frac{3}{4}$ Stunde	23.377
	$\frac{1}{2}$ "	23.376
	$\frac{1}{2}$ "	23.377
	ursprünglich (von 956°)	23.377
898	$\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde	23.3835
	ursprünglich (von 898°)	23.3835
998	$\frac{1}{2}$ Stunde	23.373
	$\frac{3}{4}$ "	23.3725
	ursprünglich (von 998°)	23.3725
956	$\frac{3}{4}$ Stunde	23.3765
	$\frac{3}{4}$ Stunde	

1 oder $\frac{1}{2}$ mg genau vorgenommen. Nun ist der Endzustand, wie aus den beiden angeführten Beispielen hervorgeht, selbst kleinen

¹ Durch Handregulierung wurde die Temperatur auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten. Vgl. auch die Fußnote auf S. 233.

Schwankungen unterworfen. Wenn wir daher den Gewichtsverlust in Äquivalenten von SiO_2 oder in Molprozenten des ursprünglichen CO_2 -Gehaltes bestimmen, so können, die erhaltenen Werte nur auf ca. $\pm 1-2\%$ genau sein. Bei größerem SiO_2 -Gehalt, wo der Verlust absolut genommen ein größerer ist, wäre die Genauigkeit eine bessere, allein hier spielt die Viskosität eine erhebliche Rolle.

b) Versuchsserie.

Ausgehend von verschiedenen Mischungsverhältnissen zwischen K_2CO_3 und SiO_2 wurde der Gewichtsverlust, das heißt die Menge des entwichenen CO_2 , bei 900° , 960° und wenn möglich bei 1000° bestimmt. Die Erhitzungen geschahen stets im CO_2 -Strom, also bei dem Partialdrucke von $\text{CO}_2 = \text{ca. } 1$ Atmosphäre. Die durch Schmelzpunktsbestimmungen nach der Standardtabelle korrigierten Temperaturen der Gleichgewichtszustände sind 898° , 956° , 998° . Den durch die Menge des entwichenen CO_2 hervorgerufenen Gewichtsverlust berechnen wir einerseits in Molprozenten des ursprünglich vorhandenen CO_2 -Gehaltes, andererseits in Äquivalentprozenten der ursprünglich anwesenden Kieselsäure. In der nebenstehenden Tabelle sind für jede der untersuchten Temperaturen diese beiden Verluste angegeben. In einer letzten Kolumne befindet sich der molekularprozentische Verlust an CO_2 , der berechnet wird, wenn 1 Mol SiO_2 1 Mol CO_2 verdrängen würde. Die entsprechende Kurve findet man im Diagramm (Fig. 3) als 1 1 bezeichnet. Naturgemäß würde in diesem Fall alle Kohlensäure ausgetrieben, wenn die ursprüngliche Zusammensetzung 50 Molproz. SiO_2 , 50% K_2CO_3 ist.

Aus Tabelle und Diagramm sieht man folgendes. Der Verlust an CO_2 ist immer geringer als dem Verhältnis 1 Mol SiO_2 : 1 Mol CO_2 entspricht. Je geringer, bei gleicher Temperatur, die Konzentration an SiO_2 ist, um so mehr CO_2 vermag 1 Mol SiO_2 zu vertreiben. Die kleine Unregelmäßigkeit, die sich in ganz SiO_2 -armen Schmelzen vorfindet, hat ihren Grund in der Ungenauigkeit der Wägungen. Bei der angewandten Menge des Gemisches war in diesen Fällen die absolute Menge an SiO_2 und deshalb auch der Gewichtsverlust sehr klein, so daß schon $\frac{1}{10}$ mg diese Zahlen erheblich ändert. Die Schwankungen um die Gleichgewichtslage sowie die nie sicher zu berechnenden kleinen Verluste durch Verdampfung, die beide in konzentrierteren Schmelzen der Größenordnung nach belanglos sind,

	Ursprüngl. Mischung		Ursprüngl. SiO_2 Mol.-%	898°		956°		998°		Berech. Gew.-Verl. wenn 1 Mol SiO_2 1 Mol CO_2 verdrängen würde
	Gew.-% K_2CO_3	Gew.-% SiO_2		Gew.-Verl. in Mol.-% des urspr. vorh. CO_2 Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gew.-Verl. in Mol.-% des urspr. vorh. CO_2 Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gew.-Verl. in Mol.-% des urspr. vorh. CO_2 Gehalt.	Gew.-Verl. in Äquiv.-% des SiO_2	Gew.-Verl. in Mol.-% d. ur- spr. CO_2 -Gh. von SiO_2
I	96.9	3.1	6.9	6.6	89.6 ¹	—	—	—	—	7.4
II	96.2	3.8	8.2	8.3	92.9 ¹	—	—	—	—	8.9
III	95.3	4.7	10.2	9.7	85.5	—	—	—	—	11.4
IV	94.9	5.1	10.9	10.5	85.4	11.1	90.9	—	—	12.3
V	92.5	7.5	15.7	15.4	82.4	16.6	88.9	—	—	18.6
VI	90.3	9.7	19.8	20.5	83.1 ²	—	—	—	—	24.7
VII	88.1	11.9	23.8	24.7	79.2	26.9	86.4	28.6	91.7	31.2
VIII	83.1	16.9	31.9	36.2	77.3	38.9	83.4	—	—	46.7
IX	80.4	19.6	36.1	42.6	75.5	46.3	82.1	48.6	86.2	56.3
X	79.5	20.5	37.3	44.8	75.5	48.6	81.9	51.4	86.4	59.3
XI	70.7	29.3	48.8	66.7	69.7	71.3	74.5	75.9	79.4	95.6
XII	69.7	30.3	49.9	68.4	68.5	73.0	73.2	77.7	77.8	99.8
XIII	67.5	32.5	52.6	74.8	67.4	79.3	71.4	—	—	—
XIV	61.5	38.5	59.1	Fest + Flüssig	Flüssig	Flüssig	Flüssig	91.9	63.7 ³	143!
XV	61.0	39.0	59.6	Fest + Flüssig	Flüssig	91.4	61.9	—	—	147
	56.8	43.2	63.6	Fest + Flüssig	Fest	Fest + Flüssig	Fest	Fest + Flüssig	—	—
	54.9	45.1	65.0	Fest	Fest	Fest	Fest	Fest = 100 ⁴	50	200
	53.4	46.6	66.7	Fest	Fest	Fest	Fest	Fest	—	100

¹ Durch Verdampfungsverlust korrigierte Werte. — ² K_2CO_3 vorher nicht geschmolzen (Probeversuch). — ³ Analysiert. — ⁴ Zu viskos. Besteht fast vollständig aus Kristallen einer Art.

machen sich hier störend bemerkbar. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß den bei 956° erhaltenen Werten die größte Genauigkeit zukommt, weil hier einerseits bei einigermaßen stärkeren Konzentrationen die Verdampfung noch gering ist und andererseits die Viskosität, die bei Mischungen mit mehr als 50 Molproz. SiO_2 bei 900° schon ziemlich bedeutend ist, keine großen Werte erreicht.

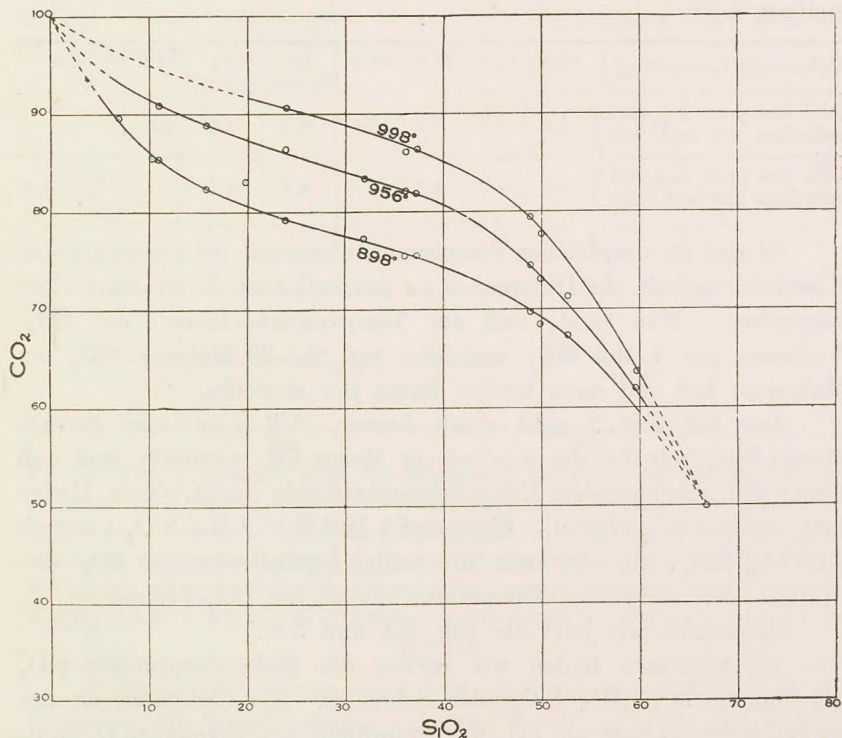


Fig. 2. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Zahl der Mole CO_2 , die im Gleichgewicht durch 100 Mol SiO_2 (bei 898, 956 und 998°) verdrängt werden, und den Molekularprozenten von SiO_2 in der ursprünglichen Mischung $x_1 \text{K}_2\text{CO}_3 + x_2 \text{SiO}_2$.

Alle Schmelzen mit viel restierendem K_2CO_3 sind sehr leichtflüssig. Die bei 1000° erhaltenen Werte sind mehr nur orientierend.

Betrachten wir Fig. 2. Als Abszisse ist die Anzahl Molekularprozent SiO_2 in der ursprünglichen Mischung aufgetragen, es bedeutet also z. B. 10, daß in der Schmelze auf 90 Moleküle K_2O 10 Moleküle SiO_2 kommen. Als Ordinaten finden wir die Anzahl Moleküle CO_2 , die von 100 Molekülen SiO_2 verdrängt werden. Wenn 1 Molekül SiO_2 die äquivalente Menge CO_2 verdrängt, ist die zu-

gehörige Zahl 100, wenn es nur $\frac{1}{2}$ der äquivalenten Menge verdrängt 50. Die den Kurven entsprechenden Temperaturen sind beigelegt. Die einzelnen Punkte liegen sehr schön auf ähnlich gekrümmten Kurven, die beim SiO_2 -Gehalt von 0% nach 100, beim SiO_2 -Gehalt von 66.66 Molproz. nach 50 tendieren. Daß diese Kurven nach beiden Seiten hin zusammenlaufen, geht auch aus folgender Zusammenstellung hervor.

Molproz. SiO_2 ursprüngl.	10.9	15.7	23.8	31.9	37 Mittelw.	49.4 Mittelw.	52.6	59.5
Diff. des proz. Äq. verl. zwischen 898 und 956°	5.5	6.5	7.2	6.1	6.5	4.8	4.0	—
Diff. des proz. Äq. verl. zwischen 956 und 1000°	—	—	5.3	—	4.3	4.7	—	kleiner als 1.8

Es sind für die gleichen Temperaturdifferenzen, bei verschiedenem Kieselsäuregehalt, die Differenzen im prozentischen Äquivalentverlust angegeben. Man sieht, daß der Temperaturkoeffizient des CO_2 -Verlustes pro 1 Mol SiO_2 ungefähr bei 25—30 Molproz. SiO_2 ein Maximum hat und nach beiden Seiten hin abnimmt.

Aus der Fig. 2 geht somit hervor, daß eine sehr geringe Menge SiO_2 beinahe die äquivalente Menge CO_2 austreibt und daß ferner bei zunehmendem Kieselsäuregehalt jede nachfolgende Menge SiO_2 weniger CO_2 ersetzt. Wenn auf 1 Mol K_2O 2 Mol SiO_2 kommen (66.67% SiO_2), so wird nur die halbe Äquivalentmenge CO_2 verdrängt. Mit steigender Temperatur nimmt der CO_2 -Verlust zu.

Betrachten wir jetzt die Fig. 3A und 3B.

Als Abszissen finden wir wieder die Molekularprozente SiO_2 der Summe = $(\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2)$ der Schmelze. Als Ordinaten ist der prozentische Verlust an CO_2 des ursprünglich vorhandenen Gesamtgehaltes von CO_2 (alles K_2O als K_2CO_3) angegeben. Fig. 3A entspricht der Temperatur 898°, Fig. 3B der Temperatur 956°. Die Kurve 1...1 gibt den Verlust an, wenn SiO_2 immer die äquivalente Menge CO_2 austreiben, also die Verbindung K_2SiO_3 allein gebildet würde; 2...2 ist die berechnete Kurve, wenn immer nur die halbe Äquivalentmenge ersetzt würde, entsprechend einer Verbindung $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Wie man sieht, liegen die aktuellen Kurven zwischen den beiden berechneten, und zwar bei kleinem SiO_2 -Gehalt nahe der Kurve K_2SiO_3 , bei höherem SiO_2 -Gehalt näher der Kurve für $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Die Kurven tendieren dahin, daß bei 66.67% SiO_2 (in Molekülen) die Gesamtmenge des Kohlendioxyds ausgetrieben wird. Dieser

Punkt selbst kann bei den beobachteten Temperaturen nicht erhalten werden, weil vorher eine feste Verbindung (wie wir später sehen werden, offenbar eben dieses $K_2Si_2O_5$) auftritt. Wie man sieht, sind diese beiden Darstellungsweisen (Fig. 2 u. 3) in vollständiger Übereinstimmung, denn wenn die Fig. 2 zeigt, daß bei 66.67% SiO_2 (in Molekülen) die halbe Äquivalentmenge CO_2 ausgetrieben wird, heißt das, da ursprünglich 33.33% K_2CO_3 zugegen war, eben die Gesamtmenge.

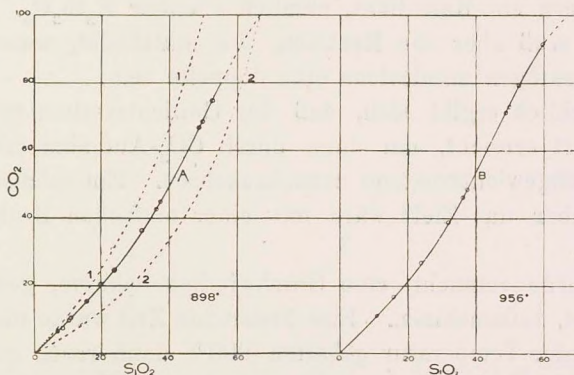
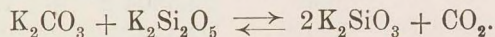


Fig. 3. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Menge des verdrängten CO_2 — ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge — und dem Molekularprozentgehalt von SiO_2 der ursprünglichen Mischung $x SiO_2 + y K_2CO_3$. *A* ist die Gleichgewichtskurve für 898° , *B* für 956° . Die gestrichelte Kurve 1·1 ist die, welche erhalten würde, wenn nur K_2SiO_3 gebildet würde; 2·2 würde man erhalten bei einfacher Bildung von $K_2Si_2O_5$.

Diese Kurven lassen sich nun so erklären, daß sich in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen K_2CO_3 , K_2SiO_3 und $K_2Si_2O_5$ bildet, und zwar in der Weise, daß wenn zum Carbonat ursprünglich wenig SiO_2 zugeführt wird, relativ mehr von der Verbindung K_2SiO_3 entsteht, bei höherem ursprünglichem SiO_2 -Gehalt aber die Menge an $K_2Si_2O_5$ zunimmt.

Ein solches Gleichgewicht muß, abgesehen von eventuellen Molekül ASSOZIATIONEN, folgender Gleichung unterliegen:



In der Tat leiten wir aus dem Massenwirkungsgesetz ab, daß wenn K_2CO_3 in großer Menge zugegen ist (d. h. wenig SiO_2 ursprünglich) die Menge von $K_2Si_2O_5$ im Verhältnis zur Menge K_2SiO_3 sehr gering sein muß. Es wird somit bei geringem ursprünglichem SiO_2 -Gehalt fast nur K_2SiO_3 gebildet, entsprechend einem nahezu ganzen

Äquivalentverlust. Wird andererseits die Menge von K_2CO_3 gering, so muß die Menge von $K_2Si_2O_5$ im Verhältnis zur Menge K_2SiO_3 zunehmen, und wenn auf 2 Moleküle SiO_2 (ursprünglich) 1 Molekül K_2O kommt, kann diese Verbindung allein vorhanden sein.

Es würde somit das ursprünglich als Quarz zugeführte SiO_2 als solches vollkommen verschwinden, einerseits unter Bildung von K_2SiO_3 , andererseits unter Bildung von $K_2Si_2O_5$. Tatsächlich ist die bei hohem Kieselgehalt als feste Phase auftretende Substanz nicht SiO_2 , sondern ein Kalisilikat, nämlich offenbar $K_2Si_2O_5$.

Dann muß aber die Reaktion, die stattfindet, wenn wir SiO_2 zu K_2CO_3 zufügen mindestens eine doppelte sein.

Tatsächlich ergibt sich, daß der Gewichtsverlust zuerst einen Maximalwert erreicht, um dann durch CO_2 -Aufnahme zum eigentlichen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Ein solches „Hinausschießen über das Ziel“ wäre mit einer einfachen Reaktion nicht verträglich.

Es wurde versucht, eine Geschwindigkeitskurve, gemessen am CO_2 -Verlust, aufzunehmen. Eine bestimmte Zeit wurde die Schmelze bei konstanter Temperatur gehalten (900°), dann rasch gekühlt und gewogen. Die Erhitzungsdauer zwischen je zwei Versuchen war klein und nahezu konstant (5—7 Minuten).

Das Gemisch bestand aus 2.9023 g K_2CO_3 und 0.0939 g SiO_2 . Das Gewicht des Platintiegels + Gemisch betrug 23.5915 g. Die erhaltenen Werte sind gemäß einem kleinen, vorher bei gleichen Versuchsbedingungen gefundenen, Verdampfungsverlust korrigiert.

		Differenzen:
Ursprüngliches Gewicht	23.5915 g	—
15 Minuten bei 900°	23.5310 g	— 60.5 mg
15 „ „ 900°	23.5294 g	— 1.6 mg
15 „ „ 900°	23.5285 g	— 0.9 mg
20 „ „ 900°	23.5275 g	— 1.0 mg
20 „ „ 900°	23.5287 g	+ 1.2 mg
15 „ „ 900°	23.5304 g	+ 1.7 mg
15 „ „ 900°	23.5297 g	— 0.7 mg
15 „ „ 900°	23.5300 g	— 0.3 mg

Die zwei letzten Schwankungen liegen innerhalb der Versuchsfehler (mehr oder weniger rasche Fixierung, Temperaturschwankungen) und zeigen die Erreichung des Gleichgewichtszustandes an.

Fig. 4 ist die zugehörige Kurve mit der Zeit als Abszisse und der Gewichtsänderung als Ordinate.

Eine solche Reaktionsgeschwindigkeitskurve mag ihre Erklärung in der Superposition zweier Reaktionen finden, wobei die eine um so merklicher wird, je vollständiger die andere verläuft.

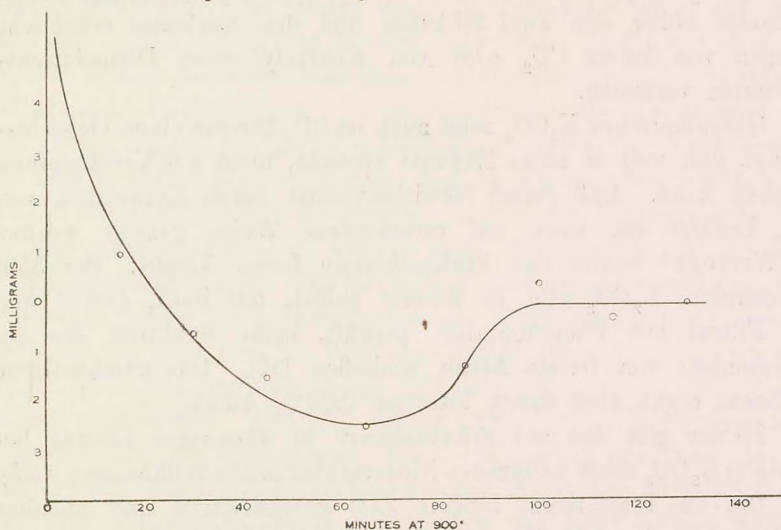
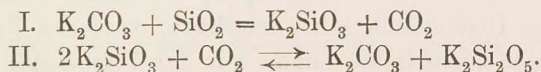


Fig. 4. Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Gewichtes der Schmelze (ursprünglich $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$) von der Zeit. Dem Gewichtsverlust entspricht die Entwicklung von CO_2 . Die Menge des entwickelten CO_2 erreicht ein Maximum, nach welchem erst das Gleichgewicht durch Absorption von CO_2 erreicht wird; Temp. 900° .

Beispielsweise könnten die zwei in Frage kommenden Reaktionen sein:



Zunächst überwiegt in dieser SiO_2 -armen Schmelze die Bildung des Metasilikates, während die zweite Reaktion um so merklicher wird, je größer die Konzentration eben dieses Metasilikates wird. Daraus ersieht man übrigens auch, daß wenn unsere Messungen einen kleinen konstanten Versuchsfehler besitzen, weil sich das eigentliche Gleichgewicht (das praktisch schon viel früher erreicht ist) theoretisch erst nach unendlich langer Zeit einstellt, dieser im Sinne eines etwas zu großen Verlustes liegen würde. Die bestimmende Reaktion (II) findet ja im Sinne der CO_2 -Aufnahme statt.

Wir hatten natürlich von Anfang an das Bestreben, die in der Schmelze existierenden Verbindungen auch durch das Erstarrungs-

diagramm festzulegen. Dies konnte nur zum Teil geschehen, da die Schmelzen meistens glasig erstarrten. Bevor wir zur Besprechung dieser Versuche übergehen, wollen wir schauen, ob es möglich ist, die Zusammensetzung der Schmelze im Gleichgewicht in K_2CO_3 , K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$ auszudrücken. Es wird sich fragen, ob sich in der Schmelze außer den zwei Silikaten und dem Carbonat erhebliche Mengen von freiem CO_2 oder von elektrolytischen Dissoziationsprodukten vorfinden.

Geschmolzenes K_2CO_3 zeigt auch im CO_2 -Strome einen Gewichtsverlust, der, weil er einen Endwert erreicht, nicht auf Verdampfung beruhen kann. Daß dieser Gewichtsverlust durch Entweichen von CO_2 bedingt ist, kann auf verschiedene Weise gezeigt werden. M. WITTORF¹ bewies das Vorhandensein freien Alkalis. Bei 350° getrocknetes K_2CO_3 gibt in Wasser gelöst, mit $BaCl_2$ gefällt und das Filtrat mit Phenolphthalein geprüft, keine Reaktion, die auf Anwesenheit von freiem Alkali schließen läßt. Das geschmolzene Carbonat ergab aber durch Titration 0.02% Alkali.

Ferner gibt das mit Silbersalpeter in wässriger Lösung behandelte K_2CO_3 einen hellgrauen Niederschlag (nicht vollkommen weiß).

Die im Platintiegel längere Zeit geschmolzene und nachher erstarrte Masse von K_2CO_3 ist ferner rötlich gefärbt. Diese rötliche Farbe blaßt sich ab, wenn man im CO_2 -Strom längere Zeit bei ca. 600° erhitzt, zugleich nimmt das Gewicht wieder zu. Die Färbung beruht daher auf der Anwesenheit freien Alkalis, vielleicht in der Weise, daß dieses oder ein Oxydationsprodukt davon Platin etwas angreift.

In der Schmelze des reinen K_2CO_3 ist somit zwischen 900 und 1000° eine Dissoziation schon merklich, in deren Verlauf CO_2 entweicht. Diese Dissoziation nimmt mit der Temperatur etwas zu. Die aus dem Gewichtsverlust berechneten Werte zwischen 900 und 960° (und einer Atmosphäre CO_2 -Druck) ergaben mir in mehreren Versuchen, daß zwischen 0.15 und 0.45% des Carbonats dissoziiert sind; einer der besten Werte gibt für 900° ca. 0.15%.

Der Dissoziationsdruck der thermischen Dissoziation des K_2CO_3 ist bei diesen Temperaturen natürlich noch keine Atmosphäre.

P. LEBEAU² gibt folgende Zahlen an:

Temp. in °	790	810	890	960	970	1000
Druck in mm	0.5	1	3	5	9	12

¹ N. M. WITTORF, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 195.

² P. LEBEAU, *Compt. rend.* **137** (1903), 1256 (nach GMELIN-KRAUT).

Die geringe Abhängigkeitsbeziehung der Dissoziationserscheinungen von der Temperatur zeigt fernerhin deutlich, daß man es hier mit einem der flüssigen Phase eigentümlichen Phänomen zu tun hat. Es mag in der Schmelze eine kleine elektrolytische Dissoziation stattfinden und infolge einer Nebenreaktion kann sich K_2O und CO_2 bilden, wobei das letztere entweicht. Es findet sich somit in den reinen Alkalicarbonatschmelzen ein Gleichgewicht: Carbonat, Alkalioxyd, Kohlendioxyd. In geschmolzenem Kaliumcarbonat ist, wie gesagt, die Menge des freien Alkalioxyds bei 900° noch sehr gering. Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Verdampfungsverluste bei Temp. um 1000° sich nun vielleicht so erklären, daß K_2O entweicht¹ und deshalb stets nachgebildet werden muß. Tatsächlich ist der Verdampfungsverlust in den verschiedenen Alkalicarbonatschmelzen um so größer, je größer diese Dissoziation ist. Fügt man nun zu Kaliumcarbonat, in dem sich bei 900° das Dissoziationsgleichgewicht eingestellt hat, eine geringe Menge SiO_2 , so verschwindet die rötliche Farbe vollkommen. Das SiO_2 drängt daher, wie von vornherein zu erwarten ist, die Dissoziation des Carbonats zurück, und da die Rotfärbung, wie aus den vorhergehenden Versuchen ersichtlich ist, ein sehr scharfer Indikator ist, können bei 900° in den Silikat-Carbonatschmelzen höchstens sehr geringe Mengen freien Alkalis zugegen sein. Erst zwischen 960 und 1000° tritt in den an Carbonat oder Metasilikat reichen Schmelzen wieder ein rötlicher Farbenton auf, der das Vorhandensein einer geringen Dissoziation anzeigt. Selbstverständlich sagen diese Versuche nichts aus über Assoziationen anderer Art (Doppelmoleküle usw.), die im Schmelzfluß auftreten können.

Wie schon früher bemerkt, kann man hier bei der Erstarrung, sei sie eine Kristallisation oder eine einfache Viskositätserhöhung, nie Entweichen von CO_2 beobachten. Die Verlustkurven tendieren übrigens so gut nach den Punkten 100 und 50 hin, daß auch aus diesem Grunde Anwesenheit einigermaßen bemerkbarer Mengen von CO_2 ausgeschlossen ist. Natürlich ist bei so geringem Drucke und hohen Temperaturen die Löslichkeit eines Gases wie CO_2 in einer schwerflüchtigen Schmelze (in anderer als gebundener Form) nicht zu erwarten. Erheblicher Druck könnte selbstverständlich die Sachlage ändern.

Die obigen Darlegungen machen es daher sehr wahrscheinlich,

¹ Das im Dampf wieder mit CO_2 reagieren kann unter Aussublimation von Carbonat.

daß die Silikat-Alkalicarbonatschmelzen bei dem Drucke von einer Atmosphäre CO_2 höchstens sehr geringe Mengen von freiem CO_2 enthalten können und daß sie andererseits nur sehr wenig dissoziiert sind. Wir können deshalb für jedes Gemisch das quantitative Gleichgewicht zwischen K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und K_2SiO_3 angeben, indem wir das restierende CO_2 als Carbonat angeben und das übrigbleibende K_2O jeweilen in dem einzig möglichen Verhältnis als K_2SiO_3 und $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ berechnen.

Zusammensetzung der Schmelzen im Gleichgewicht, in Molekularprozenten ausgedrückt.

Vers.- Nr.	898°			956°			998°		
	K_2CO_3	K_2SiO_3	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	K_2CO_3	K_2SiO_3	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	K_2CO_3	K_2SiO_3	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
III	90.3	8.1	1.6	—	—	—	—	—	—
IV	89.6	8.6	1.8	—	—	—	—	—	—
V	84.6	12.1	3.3	83.4	14.5	2.1	—	—	—
VI	79.4	16.4	4.2	—	—	—	—	—	—
VII	75.4	18.0	6.6	73.1	22.7	4.2	71.5	25.9	2.6
VIII	63.7	25.6	10.7	61.0	31.2	7.8	—	—	—
IX	57.3	28.9	13.8	53.7	36.2	10.1	51.3	40.8	7.9
X	55.1	30.4	14.5	51.4	37.9	10.7	48.7	43.3	8.0
XI	33.3	37.7	29.0	28.7	47.0	24.3	23.9	56.4	19.7
XII	31.9	36.4	31.7	27.0	46.2	26.8	22.5	55.5	22.0
XIII	25.1	38.7	36.2	20.7	47.5	31.8	—	—	—
XIV	—	—	—	—	—	—	7.9	39.4	52.7
XV	—	—	—	8.6	35.2	56.2	—	—	—

Die Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht wird durch die Tabelle und das Diagramm Fig. 5 in Molekularprozenten angegeben. Bei konstantem Druck liegen für jede Temperatur im Dreistoffsystem K_2CO_3 , K_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die Zusammensetzungen der realisierbaren Schmelzen auf einer von K_2CO_3 zu $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gehenden Kurve. Irgend-eine Schmelze, deren Zusammensetzung nicht auf dieser Kurve liegt, wird ihre Zusammensetzung durch CO_2 -Aufnahme oder CO_2 -Abgabe so lange verändern bis der zugehörige Gleichgewichtszustand erreicht ist. Beispielsweise ist es bei den Temperaturen von 900 bis 1000° unmöglich, eine Schmelze zu erhalten, die nur aus Carbonat und Doppelsilikat besteht. Ebenso wird sich bei diesen Temperaturen das Metasilikat stets unter Bildung von Carbonat und $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zersetzen, sofern wenigstens CO_2 vorhanden ist. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht durch CO_2 -Abgabe nach der rechten Seite der Gleichung hin, so daß bei einer bestimmten Temperatur¹ die Gleichgewichtskurve mit den Seiten

¹ Sofern durch starke Dissoziation sich nicht vorher eine andere Gleichgewichtsbeziehung einstellt.

K_2CO_3 — K_2SiO_3 ; K_2SiO_3 — $K_2Si_2O_5$ zusammenfallen muß. Auch bei Anwesenheit von CO_2 ist dann K_2SiO_3 beständig. Über diese Temperatur läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Höchstens mag erwähnt werden, daß, wenn der Temperaturkoeffizient des CO_2 -Verlustes bei steigender Temperatur ungefähr derselbe bliebe (was wohl kaum der Fall sein wird), diese Temperatur zwischen 1200 und 1300°

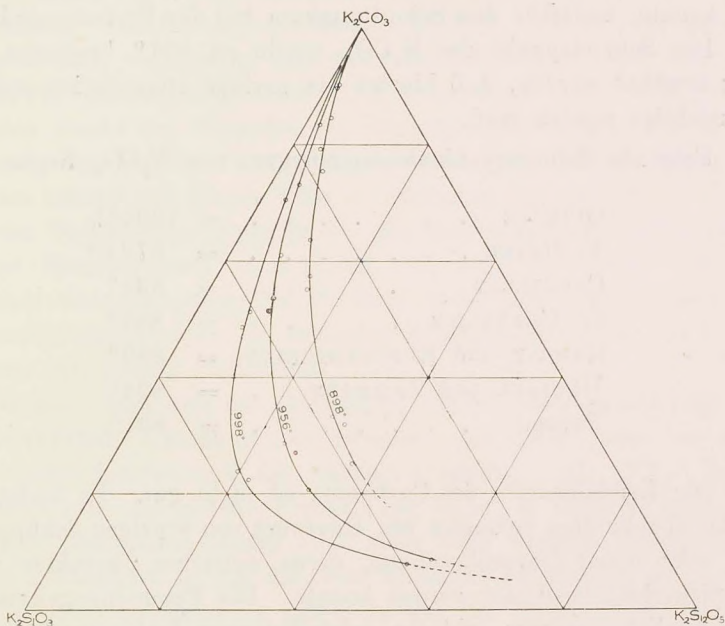


Fig. 5. Dreiecksdiagramm. Es zeigt die relativen Konzentrationen der Schmelzen an K_2CO_3 , K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$ bei 898°, 956°, 998° im Gleichgewicht. Molekularprozent.

liegen würde. Wenn man im Gasofen K_2CO_3 mit der äquivalenten oder einer größeren Menge SiO_2 zusammenschmilzt, so beobachtet man bei 1400—1500° nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde noch kleine Mengen CO_2 in der Schmelze, allein dies steht nicht in Widerspruch mit den obigen Daten, weil die Abgabe des CO_2 ein Zeitphänomen ist. Immerhin mag ausdrücklich bemerkt werden, daß eine höhere Endtemperatur sehr wohl möglich ist.

Durch Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht gegen die Seite (K_2CO_3 — $K_2Si_2O_5$) hin, so daß, wenn die Erstarrungsfläche nicht vorher erreicht würde, von einer bestimmten Temperatur an bei Zusatz von SiO_2 zu K_2CO_3 nur $K_2Si_2O_5$ und kein

K_2SiO_3 gebildet würde. Wie man sieht, wird in diesen Schmelzen das kieselsäureärmere Silikat durch hohe, das kieselsäurereiche Silikat durch tiefe Temperaturen begünstigt.

Die Kurven endigen alle bevor die Ecke $K_2Si_2O_5$ erreicht wird. Dies ist durch das Auftreten eines Bodenkörpers bedingt, mit anderen Worten durch Schneidung mit der Erstarrungsfläche. Die Endpunkte der drei Kurven entsprechen, soweit dies bestimmt werden konnte, ungefähr den Schnittpunkten mit der Erstarrungsfläche.

Der Schmelzpunkt des K_2CO_3 wurde zu 891° bestimmt. Es mag erwähnt werden, daß hierbei die geringe Dissoziation mit berücksichtigt werden muß.

Folgende Schmelzpunktsbestimmungen von K_2CO_3 liegen vor:

QUINCKE	= 1200° !
V. MEYER	= 878.6°
CARNELLEY	= 834°
LE CHATELIER	= 885°
RAMSAY und EUMORFOPOULOS	= 880°
HÜTTNER und TAMMANN . .	= 894°
NIGGLI	= 891° .

Die Kristallisation des Carbonats ist nicht gut. Es findet sich in der abgekühlten Schmelze ein Haufwerk von winzigen Schüppchen von sehr hoher Doppelbrechung, deren optischer Charakter nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die Erscheinungsweise ist sehr ähnlich der von schlecht kristallisiertem Lithiumcarbonat (s. S. 265), so daß eine weitgehende Analogie nicht ausgeschlossen ist. In Schmelzen mit einem kleinen Prozentsatz von ursprünglich zugeführtem SiO_2 findet man beim Erhitzen bei ca. 880° einen kleinen thermischen Effekt. Ob dieser nahezu dem Eutektikum $K_2CO_3:SiO_3$ entspricht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, da zugleich die Umwandlungsreaktion stattfindet. Bei 900° sind, soweit die Gleichgewichtskurve gezeichnet ist, alle Gemische flüssig. Wenn man amorphes SiO_2 benutzt, kann man auch bei höherem ursprünglichen Kieselsäuregehalt Schmelzen sehr hoher Viskosität erhalten. Benutzt man Quarz, so tritt folgende Erscheinung auf. In geringem Maße schon früher, besonders aber in der Nähe des Schmelzpunktes von Kaliumcarbonat, findet unter Zersetzung des Quarzes Neubildung eines Kalisilikates statt. Erhitzen wir z. B. ein inniges Gemisch $1K_2CO_3 + 2SiO_2$ auf $900-1000^\circ$, so hat dieses Gemisch während

der ganzen Zeitdauer das Aussehen einer festen Substanz. Nach einer gewissen Zeit ist aber die Gesamtmenge des CO_2 ausgetrieben und der Tiegelinhalt besteht nun aus einer Menge von Kristallen einer Art, zusammen mit etwas Glas, dessen Menge (wie auch die von ev. unzersetztem Carbonat und Quarz) naturgemäß von der Innigkeit der Mischung abhängig ist. Die Erscheinung ist so zu erklären. Das Carbonat beginnt zu schmelzen unter gleichzeitiger Auflösung des Quarzes¹ und Bildung des Silikats $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Es ist aber gerade genügend SiO_2 vorhanden, daß diese Reaktion vollständig verläuft, und da der Schmelzpunkt des $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ höher liegt, ist sofort in jedem diskreten Punkt der Schmelze die Sättigungskonzentration erreicht. Man hat also hier eine vollständige Umwandlung eines Gemisches, bei dem immer nur kleine Teile in flüssigem Zustand sind. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen ja bei der Metamorphose, insbesondere bei der Metamorphose unter Streß vor, denn auch hier sind die Gesteine (Mineralgemenge) in Totalität stets fest, währenddem die Umwandlungsreaktionen im flüssigen Zustand an vielen diskreten Punkten gleichzeitig stattfinden.

Arbeitet man nun mit Gemengen, deren Zusammensetzung bei den betreffenden Temperaturen zwischen den Endpunkten der entsprechenden Kurven und der Zusammensetzung $2\text{SiO}_2:1\text{K}_2\text{O}$ liegt, so nimmt man die gleiche Erscheinung wahr; es entsteht aber (je nach der Zusammensetzung) eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Flüssigkeit, in der die feste Substanz eingebettet ist.

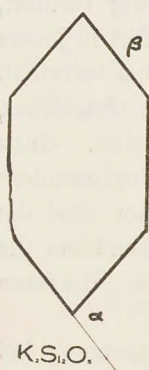
Die feste Substanz ist somit die mit der Schmelze im Gleichgewicht sich befindliche Verbindung, deren Sättigungskonzentration erreicht ist. Daß dieser feste Körper tatsächlich $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist, geht aus folgendem hervor.

Ein inniges Gemisch von $1\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ wandelt sich unter den günstigsten Bedingungen fast vollkommen in das kristallisierte Silikat um, während der gleichzeitige Gewichtsverlust innerhalb der Fehlergrenzen dem Gesamtverlust an CO_2 entspricht. Bei weniger SiO_2 entsteht eine zugleich flüssige Phase, die noch Carbonat enthält, bei mehr SiO_2 bleiben erhebliche Mengen Quarz unzersetzt zurück. Die Zusammensetzung des Silikats ist deshalb $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Beim Erhitzen des am reinsten umkristallisierten $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (sehr wenig Glas) ergab sich, daß bei 1005° noch alles fest, bei 1025° alles geschmolzen war. Der Schmelzpunkt ist daher $1015^\circ \pm 10^\circ$. Beim

¹ Die Umwandlung in Tridymit scheint nicht stattzufinden.

Erkalten der sehr viskosen Schmelze erstarrt alles zu Glas. Die von $K_2Si_2O_5$ ausgehende Sättigungsfläche ist somit durch vier Punkte bestimmt (Schmelzpunkt des $K_2Si_2O_5$, die drei Endpunkte $[900^\circ, 956^\circ, 1000^\circ]$ der Gleichgewichtskurven), sie zeigt die gewöhnliche Form, und zwar scheint die binäre Schmelzkurve: $K_2Si_2O_5$ — Eutektikum. — K_2SiO_3 ziemlich flach zu sein.

Die optischen Daten für das so erhaltene Kalisilikat verdanke ich CLARENCE N. FENNER. Die Untersuchung gestaltete sich der leichten Verwitterbarkeit der Kristalle wegen, sowie infolge von Reaktionen mit der Einbettungsflüssigkeit, schwierig.



Die Kristalle sind optisch zweiachsig negativ, mit mittlerer Doppelbrechung. Die Brechungsindizes sind ≥ 1.500 . Der Winkel der optischen Achsen ist ziemlich groß. Die Begrenzung der Kristalle ist selten gut, doch treten immer dieselben Formen auf wie sie Fig. 6 zeigt.

Die gemessenen Winkel sind $\alpha = 100-104^\circ$, $\beta = 36-40^\circ$.

In der Längsrichtung ist c, senkrecht zu der gezeichneten Fläche a. Einige der Kristalle zeigten perspektivische Formen vom Habitus eines mehr oder weniger rechtwinkligen Parallelepipidons (3 Pinakoide). Sehr häufig sind vollkommen geradlinige oder etwas unregelmäßige polysynthetische Vielingsbildungen parallel der Längsrichtung, die an Albitzwillinge erinnern. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Zwillingssebene einen sehr kleinen Winkel. Einzelindividuen zeigen oft innerhalb der Fehlergrenze parallele Auslöschung, einigermassen erhebliche schiefe Auslöschung wurde nie wahrgenommen.

Es mag übrigens noch erwähnt werden, daß es G. W. MOREY in diesem Laboratorium gleichzeitig gelungen ist, auf hydrothermale Wege dieselbe Verbindung, ferner $K_2Si_2O_5 \cdot H_2Si_2O_5$ und die analoge Verbindung $Na_2Si_2O_5$ darzustellen.¹

Wir sind somit in großen Zügen sowohl über das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen K_2CO_3 , K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$ orientiert, wie über die quantitativen Verhältnisse des Gleichgewichtes. Daß der

¹ Nach F. ZAMBONINI (Appendice Min. Vesuv. Mem. Att. R. Accad. Napoli. vol. XV. (2a) 12, 1912) kommt dem natürlichen Mineral Rivaït die verwandte Formel $(Ca_1Na_2)Si_2O_5$ zu (etwas Na durch K ersetzt).

Schmelzpunkt von K_2SiO_3 nicht erhalten werden konnte, ist eben durch Gleichgewichtsbeziehungen begründet, weil diese Verbindung bei der betreffenden Temperatur nicht aus Carbonat und SiO_2 , ohne Beimischung von Carbonat und Doppelsilikat, erhalten werden kann. Wenn man aber bei sehr hohen Temperaturen eine Schmelze von K_2SiO_3 unter CO_2 -Ausschluß darstellt, erstarrt sie beim Abkühlen, soviel wir beobachten konnten, stets glasig.

Ob zwischen $K_2Si_2O_5$ und SiO_2 noch eine weitere kieselsäurereichere Verbindung auftritt, ist fraglich. Die Erhitzungssynthese $1 K_2CO_3 + (2 + x) SiO_2$ ergab stets $K_2Si_2O_5$ + restierenden Quarz.

c) Theoretische Bemerkungen.

Da das Gleichgewicht $K_2CO_3 + K_2Si_2O_5 \rightleftharpoons 2 K_2SiO_3 + CO_2$ wohl eines der ersten seiner Art ist, das ausgearbeitet wurde, und da prinzipiell ähnliche Gleichgewichtsbeziehungen im magmatischen Schmelzflusse auftreten werden, mögen einige kurze theoretische Bemerkungen gestattet sein.

Wir können das Gleichgewicht definieren, als ein Gleichgewicht im variablen Schmelzfluß neben einer variablen Gasphase. Daß wir in Wirklichkeit die Gasphase als variabel ansehen müssen, trotzdem sie praktisch aus CO_2 besteht, geht aus der Theorie des Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen Gas und Flüssigkeit hervor. Ob die Mengen eines Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf einander proportional sind oder nicht, hängt, soviel wir wissen, davon ab, ob die Molekulargrößen (Assoziation oder Dissoziation) in beiden Fällen dieselben sind. Vielleicht gilt auch unabhängig davon das HENRYSche Gesetz in seiner einfachen Form nur für verdünnte Lösungen. Wie auch diese Beziehung in unserem speziellen Falle ist, durch das Gleichgewicht im Gasraum ist das Gleichgewicht in der Schmelze (und vice versa) bestimmt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte nun bei konstanter Temperatur $\frac{[K_2SiO_3]^2[CO_2]}{[K_2CO_3][K_2Si_2O_5]} = \text{konst.}$ sein, wo wir durch die eckigen Klammern die „aktiven Massen“ in den Schmelzen ausdrücken wollen. Die in der Schmelze vorhandene aktive Masse von CO_2 ist bei diesem niedrigen Druck noch sehr gering, praktisch ist sie ja so klein, daß wir sie wohl mit Recht bei Berechnung der übrigen Konzentrationen vernachlässigen konnten.

Infolge dieser Schwerlöslichkeit von CO_2 in der Schmelze wird dessen Menge durch das HENRYSche Gesetz bestimmt sein, das (bei

Annahme des gleichen Assoziationsgrades) zu folgender Formulierung führt:

$$c = \beta T \cdot \pi.$$

c ist die Konzentration von CO_2 in der Schmelze, T ist die absolut gemessene Temperatur, π ist der Partialdruck des CO_2 im Gas, β ist eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur. π ist in allen Versuchen konstant, somit ist

$$c = \gamma \cdot T,$$

d. h. eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur.

In verdünnten Lösungen ist die aktive Masse eines Stoffes gleich seiner molekularen Volumenkonzentration. Wenn wir das Massenwirkungsgesetz kinetisch ableiten, benutzen wir die idealen Gasgesetze. Es scheint daher von diesem Standpunkt aus begreiflich, daß in Anlehnung an die VAN DER WAALSsche Gleichung in konzentrierten Lösungen ein Korrektionsglied als Funktion von $V \cdot T \cdot X$ notwendig ist.¹

Die rein chemische Theorie² behauptet andererseits, daß das einfache Massenwirkungsgesetz auch in konzentrierten Lösungen gültig ist. Die aktiven Massen sind nach DOLEZALEK in allen Fällen die Mole einer Substanz dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle. Scheinbare Abweichungen sind auf Dissoziationen oder Assoziationen zurückzuführen.

Was wir in unserem speziellen Fall berechnen können ist offenbar

nur das Produkt
$$\frac{[\text{K}_2\text{SiO}_3]^2}{[\text{K}_2\text{CO}_3][\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5]}.$$

Dieses Produkt
$$\frac{[\text{K}_2\text{SiO}_3]^2}{[\text{K}_2\text{CO}_3][\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5]} = K \cdot \frac{1}{[\text{CO}_2]} = k_1$$
 wo K die tatsächliche Gleichgewichts„konstante“ ist.

k_1 könnte für eine gegebene Temperatur eine Konstante sein, wenn bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ($K = \text{konstant}$) in der einfachen Form, die aktive Masse und somit die Konzentration, von CO_2 in der Schmelze unabhängig von deren Zusammensetzung

¹ Siehe z. B. P. H. J. HOENEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 82 (1913), 695. Im Sinne von LEWIS enthalten die „aktiven Massen“ die Korrektionsglieder selbst in sich, so daß, wenn wir die Aktivitäten der Substanzen in diesem Sinne kennen würden, das Massenwirkungsgesetz gültig wäre.

² F. DOLEZALEK, *Zeitschr. phys. Chem.* 83 (1913), 40, und frühere Arbeiten.

wäre. Das könnte ja, ohne Verstoß gegen das HENRYSche Gesetz innerhalb der Versuchsfehler der Fall sein. Wenn andererseits $[\text{CO}_2]$ in starker funktioneller Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze steht, so wird, wenn seine Menge auch sehr gering ist, k_1 von einer Konstanten weit entfernt sein. Denselben Effekt hätten Nichtgültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in seiner einfachen Form, respektiv auftretende Assoziationen usw. In beiden Fällen sollte aber k_1 für P und T konstant eine mehr oder weniger einfache Funktion der Schmelzzusammensetzung sein.

Versuchsnummer	III	IV	V	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XV
Anfangskonzentr. von SiO_2 (mol.)	10.2	10.9	15.7	23.8	31.9	36.1	37.3	48.8	49.9	52.6	59.6
k_1 (900°)	0.44	0.45	0.52	0.66	0.96	1.05	1.26	1.47	1.31	1.65	
								1.39			
k_2 (956°)	—	—	1.21	1.66	2.02	2.42	2.63	3.13	2.91	3.46	2.52
								3.02			
$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$	—	—	2.3	2.5	2.1	2.3	2.1	2.1	2.2	2.1	
								2.1			

Obenstehend finden wir die Funktionen k_1 (900°) und k_2 (956°) in der Reihenfolge zunehmenden Kieselsäuregehaltes zusammengestellt. Es war infolge des gleichen Potenzgrades in Zähler und Nenner gleichgültig, ob wir die Volumenkonzentration oder die Zahlen von DOLEZALEK benutzten. Wie man sieht, sind k_1 resp. k_2 von einer Konstanz weit entfernt, hingegen sind sie innerhalb der Versuchsfehler sehr einfache und vollkommen gleichsinnige Funktionen des Verhältnisses $\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ in der Schmelze. Am besten ersieht man das aus der Fig. 7.

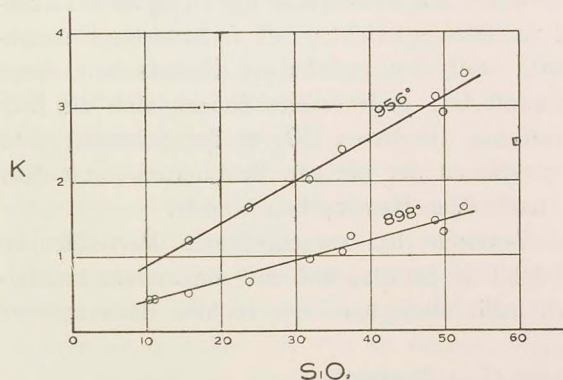


Fig. 7.

Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen k_1 und k_2 (898° u. 956°) und dem Molprozentgehalt von SiO_2 .

Als Abszisse sind die Molekularprozent des ursprünglich vorhandenen SiO_2 aufgetragen ($\text{SiO}_2 = 0$, $\text{K}_2\text{O} = 100$). Ordinaten sind die Funktionen k_1 bzw. k_2 .

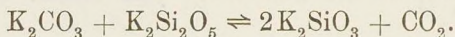
Was nun aber von besonderem Interesse ist, und was diese Erörterungen veranlaßt hat, ist folgendes:

Wenn K_1 bzw. K_2 die wirklichen Gleichgewichtskonstanten für die nicht zu weit auseinanderliegenden Temperaturen T_1 und T_2 sind, so ist in verdünnten Lösungen

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

wo Q die Wärmetönung, R die Gaskonstante ist. Das heißt $\frac{K_2}{K_1}$ ist eine weitere Konstante. Offenbar ist, wie aus der letzten Kolonne der obenstehenden Tabelle hervorgeht, für die untersuchten Mischungen innerhalb der Versuchsfehler auch $\frac{k_2}{k_1}$ konstant oder zum mindesten von einer Konstanten nicht weit entfernt. Wir wollen hier diese Tatsache nur registrieren ohne auf die mannigfaltigen Erklärungsmöglichkeiten einzugehen, die ja alle in der Luft schweben, weil wir die in unserem Falle gültige Ursache der Abweichungen von k_1 nicht kennen. Immerhin ist diese Konstanz sehr überraschend, in Verfolgung dieses Problemes würde sie zu speziellen (eigentümlichen) Annahmen über die Gaslöslichkeit bzw. die Molekularassoziationen führen.

d) Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht.



Der Einfluß des Druckes auf dieses Gleichgewicht ist ein komplexer. Einerseits wird das Gleichgewicht durch veränderten Gesamtdruck etwas verschoben, weil der molekulare Umsatz mit einer Volumenänderung verknüpft ist, andererseits ändern sich die hier noch kleinen Konzentrationen der freien CO_2 in der Schmelze, und somit auch die Konzentrationen der übrigen Bestandteile, mit dem Partialdruck der CO_2 , nach dem HENRYSchen Gesetz.

M. WITTORF¹ hat Versuche bei verschiedenem Partialdrucke von CO_2 gemacht und schließt daraus, daß mit sinkendem Partialdruck das Gleichgewicht sehr stark nach der rechten Seite unserer

¹ M. WITTORF, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 187.

Gleichung $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ verschoben wird, daß, wie er sagt, die Schmelzen bei Steigerung des Partialdruckes von CO_2 von 0.07 bis zu 1 Atmosphäre erhebliche Mengen CO_2 aufnehmen. Allein bei seinen Versuchen war die Partialdruckänderung zugleich von einer ganz erheblichen Temperaturänderung begleitet, während der auf die Schmelze wirkende Gesamtdruck (1 Atmosph.) konstant blieb. Nun liegt die Änderung, die die Zusammensetzung seiner Schmelzen erleidet, in der Richtung der Temperaturverschiebung, und wenn die Differenz der beiden Temperaturen, die er angibt, annähernd richtig ist, kann sie ganz allein dadurch bedingt sein. Wie schon früher gesagt, konnten infolge seiner Versuchsanordnung (Platintiegel über offener Bunsenflamme) die Temperaturen nur sehr roh gemessen werden, tatsächlich geht aus unseren Versuchen (sowohl mit K_2CO_3 als auch mit Na_2CO_3) hervor, daß seine Temperaturen 50—100° höher waren als angegeben. Vergleichen wir nun folgende Zusammenstellung:

SiO_2 Mol-%	WITTORF		NIGGLI	
	Äquivalentverlust		Äquivalentverlust	
	870° 0.07 Atm.	780° 1 Atm.	1000° 1 Atm.	910° 1 Atm.
50	80.7 $\Delta t = 90^\circ$ entspricht 6.2	74.5	77 $\Delta t = 90^\circ$ entspricht 7	70

100 Moleküle SiO_2 verdrängen bei WITTORFS Versuchen bei 0.07 Atmosphären 80.7 Moleküle CO_2 , das würde einer Temperatur entsprechen die etwas über 1000° liegt, da der reelle Gewichtsverlust bei 1000° nur 77 Äquivalente ist. WITTORFS Temperaturangaben sind 870 und 780°, d. h. die Temperaturdifferenz wäre 90°. Nun würde nach unseren Messungen, bei gleichbleibendem Partialdruck von CO_2 , eine Temperaturänderung von 90° allein eine Verschiebung von ca. 7 Teilen zur Folge haben, während WITTORF eine solche von 6.2 Teilen fand, die er der Druckänderung zuschrieb. Die Änderung des Partialdruckes hätte somit, wenn seine Temperaturdifferenz richtig wäre (was wohl nicht der Fall ist), eher einen kleinen entgegengesetzten Einfluß. Übrigens geht aus einer später mitzuteilenden Vergleichung unserer Resultate mit den früheren hervor, daß auch in den Fällen, wo unter geringerem Partialdruck von CO_2 gearbeitet wurde, d. h. im halbbedeckten Tiegel über der Bunsenflamme, der Gang der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein gleicher ist, wie in unseren Versuchen, was bei einem großen Einfluß des Partialdruckes nicht der Fall wäre.

Versuchs-Nr.	Molekularprozent SiO_2 im ursprüngl. Gemisch	900°				956°				
		x 100 Mol SiO_2 verdr. x Mol CO_2	Molprozent im Gleichgewicht			x 100 Mol SiO_2 verdr. x Mol CO_2	Verlust in Prozent des ursprüngl. CO_2 -Gehalt.	Molprozent im Gleichgewichte		
			Na_2CO_3	Na_4SiO_4	Na_2SiO_3			Na_2CO_3	Na_4SiO_4	Na_2SiO_3
I	7.1	174	91.8	6.0	2.2	—	—	—	—	
II	8.0	165	90.9	5.9	3.2	15.8	90.8	7.6	1.6	
III	10.1	151	88.1	6.1	5.8	19.1	87.8	8.4	3.4	
IV	12.3	139	85.1	5.9	9.0	—	—	—	—	
V	12.5	137	84.9	5.5	9.6	22.8	84.3	9.4	6.3	
VI	16.1	135	79.5	7.1	13.4	—	—	—	—	
VII	22.3	Fest + Flüssig				144	41.7	66.3	14.7	
VIII	23.2	"				140	42.6	65.5	13.9	
IX	25.6	"				141	48.6	59.6	16.3	
X	26.1	"				138	50.0	58.1	16.3	
XI	30.0	(Mittel aus 2 Bestimmungen)				135	—	47.8	18.9	
XII	33.1	Fest + Flüssig				134	66.4	40.3	20.3	
XIII	37.1	"				Fest + Flüssig				
XIV	50.0	Fest				Fest = 100	Fest = 100	0	0	100

Theoretisch läßt sich das leicht einsehen. Der Gesamtdruck, der auf die Schmelze wirkte, war auch bei WITTORF'S Versuchen 1 Atmosphäre, nur der Partialdruck des CO_2 war kleiner. Der Haupteinfluß, wenn nicht der alleinige, ist daher bei konstantem Gesamtdruck und verändertem Partialdruck der nach dem HENRY'schen Gesetz. Es wird sich die Menge des freien CO_2 in der Schmelze ändern; da aber diese Menge bei so geringen Drucken noch sehr klein ist, ist auch der Einfluß ein geringer.

Wenn der Gesamtdruck gleich dem Drucke des CO_2 ist und wir diesen verändern, wird der Einfluß der Größenordnung nach ein anderer sein. Denken wir uns einen sehr hohen Druck von CO_2 . Solange das entstehende CO_2 gasförmig ist, findet die Reaktion mit einer erheblichen Volumenvergrößerung nach der rechten Seite hin statt. Zunehmender Druck

würde daher das Gleichgewicht nach links verschieben. Wenn andererseits das entstehende CO_2 vollständig in die flüssige Phase aufgenommen würde, wäre die Volumenänderung während der Reaktion gering; ob Zunahme oder Abnahme können wir nicht sagen. Zunehmender Druck von CO_2 in der Gasphase erhöht nun aber nach dem HENRYSchen Gesetz seine Konzentration in der flüssigen Phase. Die beiden Druckeinflüsse könnten sich somit entgegenarbeiten und der resultierende Einfluß ist von der Zunahme der Gaslöslichkeit in der Schmelze bei steigendem Druck abhängig.

Wir haben diesen Punkt deswegen etwas ausführlicher diskutiert, weil ganz ähnliche Verhältnisse im magmatischen Schmelzflusse auftreten mögen, woraus man ersieht, daß auch dort bei Gleichgewichtsverschiebungen durch Druck zwischen schwerflüchtigen und leichtflüchtigen Komponenten, stets die Gaslöslichkeit mit in Betracht gezogen werden muß.

Das Gleichgewicht zwischen Natriumcarbonat und Kieselsäure.

In ganz analoger Weise wie das Gleichgewicht zwischen K_2O , SiO_2 und CO_2 wurde bei 900 und 956° das Gleichgewicht zwischen Na_2O , SiO_2 , CO_2 im Schmelzfluß unter dem Drucke von 1 Atmosphäre CO_2 studiert. Wir begnügen uns daher mit der Mitteilung der Daten. Die Tabelle auf S. 256 sowie die Fig. 8 u. 9 enthalten alle wünschenswerten Einzelheiten.

Berechnen wir wieder den CO_2 -Verlust in Äquivalentprozenten des ursprünglich vorhandenen SiO_2 . Die Zahlen der ersten Kolumne für jede Temperatur der Tabelle geben also an, wie viel Moleküle CO_2 von 100 Molekülen SiO_2 verdrängt wurden. Wiederum sinkt mit zunehmendem ursprünglichem SiO_2 -Gehalt die Zahl der ersetzten Moleküle. Sie liegt aber diesmal zwischen 200 und 100, d. h. zwischen 2 Äquivalenten und 1 Äquivalent. Am besten ersichtlich ist dies aus der Fig. 8. Als Abszisse sind die ursprünglichen Molekularprocente SiO_2 aufgetragen, d. h. die Anzahl der Mole SiO_2 auf 100 Mole ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) in der Schmelze. Ordinaten sind die vorhin genannten Äquivalentprocente. Wie man sieht, sind die Kurven sehr steil, dennoch liegen die erhaltenen Punkte ziemlich gut auf ihnen. Die Endpunkte der Kurven für ein homogenes flüssiges Gleichgewicht fallen mit den Enden der vollgezogenen Linien zusammen. Bei größerem Kieselsäuregehalt tritt als Bodenkörper Na_2SiO_3 auf. Bei 50 Molekularproz. SiO_2 entsteht tatsächlich das Metasilikat unter Verdrängung alles ursprünglich vorhandenen CO_2 . Die metastabile

Verlängerung der Verdrängungskurven muß daher zu dem Punkte *M* gehen. (Bei 50 Molproz. SiO_2 Verdrängung von 1 Äquivalent CO_2 = Gesamtgehalt des CO_2 in den ursprünglichen 50 Molen Carbonat.) Wir haben die Form dieses metastabilen Verlängerungsstückes für die Temperatur 956° gestrichelt gezeichnet. Wir werden bald sehen,

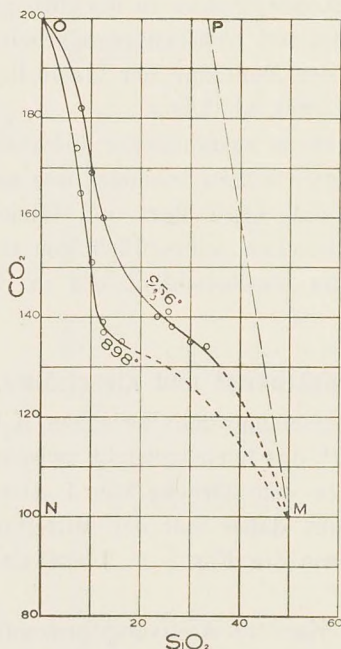


Fig. 8. Das Diagramm zeigt die Beziehung zwischen der Zahl der Mole CO_2 , die im Gleichgewicht durch 100 Mole SiO_2 (bei 898 u. 956°) verdrängt werden und den Molekularprozenten von SiO_2 in der ursprünglichen Mischung $x_1 \text{Na}_2\text{CO}_3 + x_2 \text{SiO}_2$.

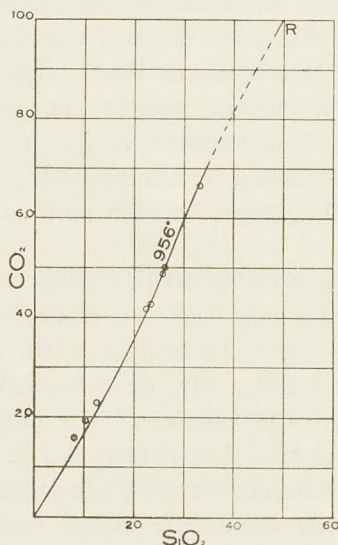


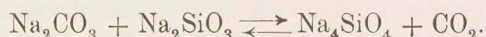
Fig. 9. Das Diagramm zeigt bei 956° die Beziehung zwischen der Menge des verdrängten CO_2 (als %-Gehalt der ursprünglichen Menge) und dem ursprünglichen molekularen %-Gehalt von SiO_2 im Gemisch von $x_1 \text{Na}_2\text{CO}_3 + x_2 \text{SiO}_2$.

daß die Form der Isothermen mit dem Gleichgewicht in Übereinstimmung ist. Wir haben für die Temperatur 956° auch die CO_2 -Verluste in Prozenten des ursprünglichen Gesamtgehaltes des CO_2 (alles Na_2O als Carbonat) berechnet.

Die entsprechende Kurve wird durch Fig. 9 dargestellt. Wie man sieht, tendiert diese Kurve zum Punkte *R* hin, d. h. bei 50 Molproz. SiO_2 wird alles CO_2 des Carbonats ausgetrieben. Dieser Punkt *R* kann ja in Wirklichkeit erhalten werden, nur ist bei 956° die ihm entsprechende Verbindung Na_2SiO_3 noch fest. Wie man

sieht, finden sich somit in den Schmelzen, die man durch Einführen von weniger als der äquivalenten Menge SiO_2 in Na_2CO_3 erhält, außer dem restierenden Teil von Na_3CO_3 , das Metasilikat und ein Silikat, das mehr Na_2O enthält. Daß dieses letztere Silikat das Orthosilikat Na_4SiO_4 ist, geht daraus hervor, daß die Verlustkurven der Fig. 8 zu 200 tendieren. Wenn sich das Orthosilikat bildet, muß tatsächlich die doppelte Äquivalentmenge CO_2 ausgetrieben werden.

Das in Frage kommende Gleichgewicht ist somit



Überlegungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, wie wir sie beim Kalicarbonat-Silikatgleichgewicht angestellt haben, führen auch hier zu vollkommener Übereinstimmung zwischen diesem Gleichgewicht und den für die CO_2 -Verluste erhaltenen Daten. Es mag übrigens gebührend erwähnt werden, daß MALLARD¹ aus seinen Versuchen schon vollkommen richtig dieses Gleichgewicht ableitete. Bevor wir zur Berechnung der quantitativen Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht übergehen, wollen wir noch kurz die Genauigkeit der Daten prüfen. Im allgemeinen ist das Kalicarbonat-Silikat-system der Untersuchung günstiger. Die Verdampfungsverluste des Natriumcarbonats sind etwas größer, eine teilweise Kompensation tritt dadurch ein, daß sich das Gleichgewicht in kürzerer Zeit einstellt. Ferner ist das Na_2O -System sensibler auf rasche Fixierung des Gleichgewichtszustandes, weil in den leichtflüssigen Schmelzen einer kleinen Änderung des Gleichgewichtes eine ziemlich große CO_2 -Aufnahme oder Abgabe entspricht. Es mögen daher die erhaltenen Daten infolge kleiner konstanter Versuchsfehler vielleicht nicht die für die entsprechenden Temperaturen ganz genauen sein; an der Kontinuität und der Form der Kurven, sowie der Art des Gleichgewichtes und dessen Temperaturverschiebung ändert aber diese Einschränkung natürlich nichts.

Natriumcarbonat für sich geschmolzen zeigt ebenfalls eine kleine Dissoziation unter CO_2 -Abgabe. Die Größenordnung dieser Dissoziation ist dieselbe wie beim Kalicarbonat ($<1\%$), die schwer genau bestimmbar sind aber im allgemeinen etwas höher als bei Kalicarbonat.

N. M. WITTORF fand, daß auch das getrocknete Na_2CO_3 , das er benutzte, keine Alkalien enthielt, wohl aber 0.4% nach der Schmelzung beim Druck von 0.07 Atmosphären CO_2 .

¹ MALLARD, *Ann. Chim. Phys.* [4] 28 (1873), 105.

Das geschmolzene Na_2CO_3 gab ferner in wässriger Lösung mit Silbersalpeter einen dunkelbraunen Niederschlag, währenddem geschmolzenes K_2CO_3 nur einen hellgrauen Niederschlag ergibt. Wenn man auch, wie aus meinen Parallelversuchen hervorgeht, die angegebenen Zahlen nur als Annäherungswerte betrachten kann, scheint es doch, daß bei derselben Temperatur die Dissoziation der

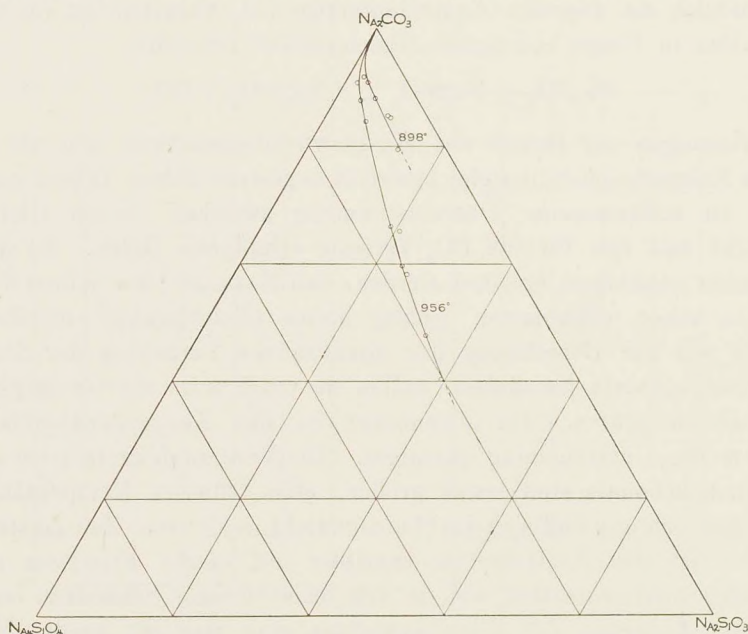


Fig. 10. Dreiecksdiagramm. Daraus ist die relative Konzentration der Schmelze an Na_2CO_3 , Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 im Gleichgewicht bei 898 und 956° ersichtlich. Molekularprozente.

Natriumcarbonatschmelzen um ein geringes größer ist als die der Kaliumcarbonatschmelzen, ohne aber zwischen 900 und 960° 1% zu erreichen.

Die Schmelzen färben sich im Platintiegel nicht, so daß man die Zurückdrängung der kleinen Dissoziation durch SiO_2 -Zusatz nicht optisch verfolgen kann. In bezug auf die Löslichkeit von freiem CO_2 in der Schmelze gelten die gleichen Bemerkungen wie beim erstbehandelten System. Man kann also auch hier die quantitative Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht berechnen. Die Werte finden sich in der Tabelle auf S. 256 zusammengestellt, die entsprechende ternäre Konzentrationsfigur ist aus dem Diagramm Fig. 10 ersichtlich. Die bezüglichen Temperaturen sind eingezeichnet. Die

Kurven sind sehr kurz, weil bald die ausgedehnte Sättigungsfläche von Na_2SiO_3 geschnitten wird. Die Form der Kurven ist auch die, die für niedrigere Temperaturen im K_2O -System zu erwarten wäre (wenn dort nicht Erstarrung eintreten würde); die scharfe Umbiegung in der Nähe des Na_2CO_3 -Poles ist deshalb nötig, weil infolge der Gleichgewichtsbeziehungen die Kurven mehr oder weniger asymptotisch zur Kante $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_4\text{SiO}_4$ einmünden müssen.

Wiederum verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten des kieselsäureärmeren Silikats. Bei einer höheren Temperatur würden somit die Seiten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_4\text{SiO}_4$ und $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ des Konzentrationsdreiecks Fig. 10 bei einer niedrigeren Temperatur die Seite $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ erreicht. Dies erklärt nun auch die Form der Isothermen der Fig. 8. Denken wir uns den Fall, daß im Konzentrationsdreieck Fig. 10 die Seite $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ erreicht würde, dann könnte sich bloß Na_2SiO_3 bilden. Die Isotherme in der Fig. 8 würde dann der Linie NM entsprechen. Denken wir uns andererseits, daß die Seiten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_4\text{SiO}_4$, $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ erreicht würden. Bis zu 33.3 Molproz. SiO_2 würden sich nur Orthosilikat, bei höherem SiO_2 -Gehalt Orthosilikat + Metasilikat bilden. OPM wäre die zugehörige Isotherme in Fig. 8. Zwischen diesen beiden Endstadien liegen die tatsächlichen Isothermen des Gleichgewichtes



Denkt man sich die ganze Figur $OPNM$ mit Isothermen ausgefüllt, so sieht man sofort, daß bei höheren Temperaturen, entsprechend der Ecke P , eine nach oben konvexe Biegung vorherrschen muß bei tieferen Temperaturen, entsprechend der Ecke N , eine nach unten konvexe Biegung. Mittlere Isothermen werden somit beide Biegungen aufweisen müssen, was tatsächlich der Fall ist.

Ganz analoge Betrachtungen gelten übrigens für das erstbehandelte System, auch dort ist ja die Form der Isothermen der Fig. 2 eine ähnliche.

Die Kurven der Fig. 10, die das Gleichgewicht im homogenen System angeben, sind sehr kurz. Die Endpunkte entsprechen ziemlich genau den Sättigungspunkten, d. h. in kieselsäurereicherer Mischungen tritt bei den betreffenden Temperaturen eine feste Phase als Bodenkörper auf. Dieser feste Körper ist Na_2SiO_3 . Man sieht somit, daß die Sättigungsfläche des Metasilikats sehr ausgedehnt ist.

Der eutektische Punkt zwischen Na_2CO_3 und Na_2SiO_3 liegt sehr nahe der Seite von Na_2CO_3 .

Die Schmelztemperatur des Natriumcarbonats wurde von HÜTTNER und TAMMANN¹ zu 853° , die des Metasilikats von R. WALLACE² zu 1018° bestimmt.

Die Darstellung gut kristallisierten Na_2SiO_3 gelingt wieder auf dem Wege der Erhitzungssynthese, indem man ein inniges Gemenge von 1 Äquivalent Quarz und 1 Äquivalent Carbonat auf 900 bis

1000^o längere Zeit erhitzt. Ist weniger Quarz zugegen, so erhält man, wie oben bemerkt, ein heterogenes System, oder man erreicht bei niedrigerem Kieselsäuregehalt die homogenen Gleichgewichtskurven. Man könnte natürlich auch das heterogene Gleichgewicht quantitativ bestimmen, allein diesbezügliche Versuche zeigten, daß ohne eine Schüttelvorrichtung nur angenähert übereinstimmende Werte erhalten werden können.

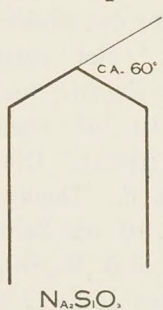


Fig. 11.

Die Kristalle von Na_2SiO_3 zeigten nach gemeinsam mit C. N. FENNER vorgenommenen Bestimmungen folgende Eigenschaften. Die Form der Kristalle ist mehr oder weniger prismatisch, Endflächen sind hier und da entwickelt, dann weicht der Winkel zwischen den Terminalflächen nicht viel von 60° ab. (Siehe Fig. 11.)

Faserige und sphärolithische Entwicklung ist häufig.

Der Brechungsindex $\gamma = 1.520$, α = deutlich niedriger.

In der Längsrichtung findet sich immer γ , die Auslöschung auf der Breitseite immer gerade; ob die Faserformen eine kleine schiefe Auslöschung aufweisen, läßt sich infolge der geringen Dicke nicht entscheiden. Trotz ziemlich guter Entwicklung der Kristalle konnte die Interferenzfigur nicht befriedigend bestimmt werden, weil Schnitte senkrecht zu den Achsen nicht gefunden werden konnten. Anzeichen sind vorhanden, daß bei großem Achsenwinkel der optische Charakter negativ ist, mit $\alpha \perp$ zur Längsrichtung.

Sehr gut entwickelte Spaltbarkeit parallel c . Diese Spaltbarkeit ist sowohl auf Flächen mit höherer Doppelbrechung (mehr faserig) wie auf Flächen mit niedriger Doppelbrechung (Breitseite) sichtbar, so daß eine Spaltbarkeit nach zwei Pinakoiden vermutet werden

¹ HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 215.

² R. WALLACE, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 1.

kann (100) (010). Die Größe der Doppelbrechung auf der Breitseite der Kristalle wurde in vier Messungen bestimmt, die die Werte 0.017; 0.012; 0.014; 0.014 ergaben.

In Versuchen mit Na_2SiO_3 und RSiO_3 hat WALLACE¹ die Kristallform des Natriummetasilikats ebenfalls beschrieben. Seine erhaltenen Kristalle waren viel schlechter ausgebildet, die wenigen Daten, die er mitteilt, stimmen aber im allgemeinen mit unseren Beobachtungen überein.

Wenn man mehr SiO_2 , als dem Verhältnis $1\text{Na}_2\text{CO}_3$ zu 1SiO_2 entspricht, mit Natriumcarbonat zusammen erhitzt, entsteht in meinen Versuchen immer Na_2SiO_3 + restierender Quarz. WALLACE² glaubt, daß im Schmelzfluß $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{SiO}_2$ kein kieselsäurereicheres Silikat als das Metasilikat auftritt, daß dieses aber etwas SiO_2 in feste Lösung aufnehmen könne. Trotzdem in dieser Beziehung unsere Versuche in scheinbarer Übereinstimmung stehen, heißt das natürlich nicht, daß unter anderen Bedingungen ein kieselsäurereicheres, wasserfreies Natronsilikat nicht entstehen kann. Tatsächlich ist es ja in noch unveröffentlichten Versuchen G. W. MOREY in diesem Laboratorium gelungen, die $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ analoge Verbindung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ hydrothermal darzustellen.

Das System Lithiumcarbonat + Siliciumdioxid.

Es wurden sehr viele analoge Versuche im System Li_2CO_3 + SiO_2 bei 900° vorgenommen. Doch erachten wir die erhaltenen Daten nicht für publikationsreif, da eine Reihe von Fehlerquellen bei dieser Methode nicht vermieden werden konnten. Der Verdampfungsverlust des Li_2CO_3 ist viel erheblicher als der der übrigen Alkalicarbonate. Das verdampfende Li_2O (oder Li_2CO_3) greift aber auch im CO_2 -Strom Platin an. Wahrscheinlich vermögen kleine Spuren von Sauerstoff, die bei der Versuchsanordnung kaum entferntbar sind, eine Oxydation zu dem reaktionsfähigen Peroxyd zu veranlassen. Dabei verändert der Platintiegel unter starker Verfärbung sein Gewicht, und da den Lithiumverbindungen selbst ein kleines spezifisches Gewicht zukommt, werden zum mindesten bei kleinem SiO_2 -Gehalt diese Fehlerquellen unangenehm bemerkbar.

Die erhaltenen Daten erlauben wohl qualitativ über das Gleichgewicht etwas auszusagen, nicht aber quantitativ, und es dünkt uns

¹ R. C. WALLACE, *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 1—48.

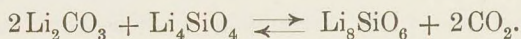
² l. c.

besser, die nach dieser Methode erhaltenen Werte nicht zu publizieren, sondern später auf anderem Wege zu versuchen, die genaueren Zahlen zu finden.

Alles CO_2 wird ausgetrieben, wenn auf 1 Mol SiO_2 2 Mole Li_2CO_3 kommen, es bildet sich dabei das schön kristallisierte Orthosilikat Li_4SiO_4 . Ist der Kieselsäuregehalt geringer, so vertreibt das anwesende SiO_2 relativ mehr CO_2 . Der Bildung des Orthosilikats entspricht ein Äquivalentprozentverlust von 200. Bei kleinerem Kieselsäuregehalt liegt nach unseren Befunden der Äquivalentprozentverlust zwischen 200 und 400. Es muß sich also in den Schmelzen ein kieselsäureärmeres Subsilikat bilden. Dieses Subsilikat ist sehr wahrscheinlich $\text{Li}_8\text{SiO}_6 = 4\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$, da bei ganz kleinem SiO_2 -Gehalt der Wert gegen 400 hintendiert. Es zeigte sich zwischen 5 und 10% SiO_2 (molekular) eine Unregelmäßigkeit, die die Bildung eines Doppelsalzes nicht ausschließen würde, allein die optischen Untersuchungen ergaben nichts derartiges. Vermutlich ist diese Unregelmäßigkeit nur auf die oben erwähnten Fehlerquellen zurückzuführen.

Was also vollkommen sichergestellt ist, ist folgendes: Ein Gleichgewicht bildet sich. Das kieselsäurereichste Silikat ist Li_4SiO_4 . In den Schmelzen muß, wie auch schon aus den Versuchen von N. M. WITTOFF hervorgeht, ein kieselsäureärmeres Silikat, resp. ein Assoziations-(oder Dissoziations-)produkt davon, existieren.

Nur sehr wahrscheinlich ist, daß das vorhandene Gleichgewicht folgender Umsetzung entspricht:



Wie man sieht, würde die quantitative Bestimmung dieses Gleichgewichts schon deshalb schwieriger sein, weil die Äquivalentverlustkurven sehr steil sind, steigen sie doch von 33.3 Molproz. SiO_2 zu 0 Molproz. SiO_2 von 200 zu 400 an.

Im Konzentrationsdreieck $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ (Fig. 13) kann die ungefähre Lage der Gleichgewichtskurve schon aus unseren Versuchen angegeben werden, weil hier bei kleinem SiO_2 -Gehalt die Unregelmäßigkeiten nicht von großem Belang sind. Wir haben daher für 900° die angenäherte Lage der Kurve gestrichelt gezeichnet.¹ (S. Fig. 13.)

¹ Der Punkt ist der experimentell erhaltene Endpunkt; bei größerem SiO_2 -Gehalt entsteht festes Li_4SiO_4 neben einer Schmelze von dieser Zusammensetzung.

Die Schmelzen von Lithiumcarbonat-Lithiumsilikaten kristallisieren leicht, nur das immer in geringen Mengen zu erwartende Subsilikat konnte nicht einwandfrei identifiziert werden. Wir teilen nachfolgend die erhaltenen optischen Daten mit.

Die optischen Daten des aus dem Schmelzfluß kristallisierten Li_2CO_3 stimmen nach den Beobachtungen von C. N. FENNER mit denen von MALLARD¹ überein.



Fig. 12 a.

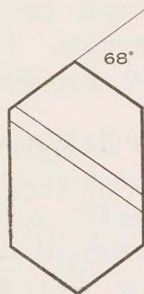
 Li_2CO_3 

Fig. 12 b.

Viele Spaltblättchen sind sichtbar, wie die Fig. 12a und b zeigen.

Zwillingsbildungen, in der Erscheinungsweise ähnlich denen des Calcits, sind häufig sichtbar. Die spitze Bisectrix ist α . Optisch sind die Kristalle negativ. Der in der Luft austretende Achsenwinkel wurde zu ca. 23° gemessen (MALLARD $2E = \text{ca. } 24^\circ$), γ und β ungefähr 1.57 (MALLARD $\beta = 1.567$, $\gamma = 1.572$), α erheblich kleiner als 1.455 (MALLARD $\alpha = 1.428$), entsprechend der niedrigsten Lichtbrechung der zur Verfügung stehenden Einbettungsflüssigkeiten. Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ also sehr groß.

Wenn auch die Kalium- und Natriumcarbonate nicht in guten Kristallen erhalten werden konnten, scheint mir eine große Analogie in der Kristallisation derselben im Vergleich mit der des Lithiumcarbonats vorzuliegen. Dies trifft zum mindesten zu für die hohe Doppelbrechung, sowie für häufige Spaltrisse und Zwillingsbildung.

HAUTEFEUILLE und MARGOTTET, Bull. soc. min. fr. 4 (1881), 242, erhielten Li_4SiO_4 aus Lithiumchloridschmelzen in pseudo-hexagonalen Kombinationen eines rhombischen Prismas von ca. 61° .

R. BALLO und E. DITTLER, Z. anorg. Chem. 76 (1912), 58, erhielten aus dem Schmelzfluß zellig angeordnete Kristalle mit dem Brechungsexponenten zwischen 1.6158 und 1.6235. Die Kristalle

¹ MALLARD, Bull. soc. min. 1892, 15, 21.

sollen optisch zweiachsig mit sehr kleinem Achsenwinkel oder optisch einachsig sein. Stets positiv.

Die Beobachtungen von C. N. FENNER an unseren Erhitzungspräparaten sind die folgenden:

Unregelmäßige, gleichdimensionale Körner ohne Kristallbegrenzung. Charakteristisch ist eine albitähnliche Zwillingsbildung mit großem Auslöschungswinkel. Eine zweite, dazu geneigte Zwillingsstreifung ist weniger gut entwickelt. Optisch zweiachsig mit sehr kleinem Achsenwinkel. Positiv. Mittlere Lichtbrechung in der Nähe von 1.600. Doppelbrechung mittelstark.

Allgemeines über die Systeme Alkalioxyde:Kieselsäure:Kohlendioxyd.

Im Schmelzfluß zwischen 900 und 1000° bei dem Drucke von einer Atmosphäre CO_2 verhalten sich die Systeme K_2O , Na_2O , Li_2O + Kieselsäure und Kohlendioxyd prinzipiell ganz ähnlich, im einzelnen aber verschieden. Wenn wir SiO_2 zu geschmolzenem Alkalicarbonat zufügen, so wandelt sich, solange umgesetztes Carbonat zurückbleibt, alles SiO_2 in Silikate um. Es findet somit in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen Carbonat und Silikaten von verschiedenem

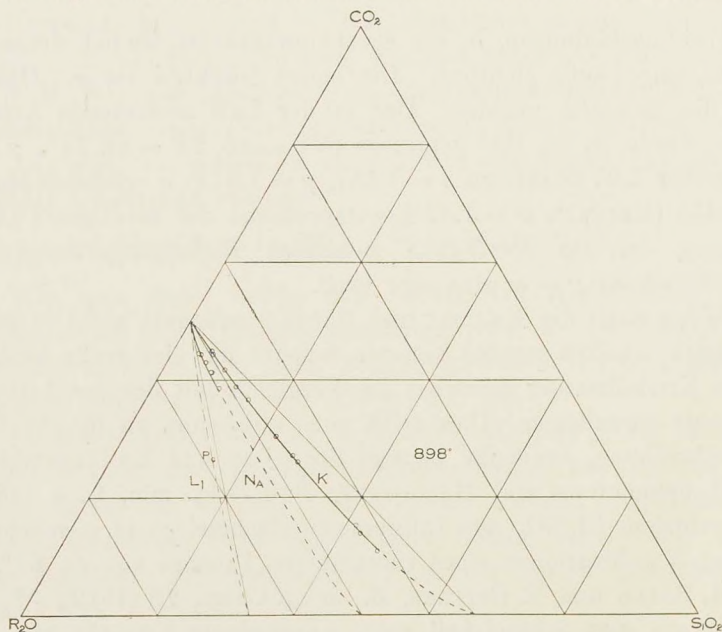


Fig. 13. Dreiecksdiagramm. Es zeigt die relative Konzentration der Schmelzen im Gleichgewicht an R_2O , SiO_2 und CO_2 ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$). Temperatur 898°. Molekularprozente.

Kieselsäuregehalt statt. Die festen Phasen, die auftreten, sind daher nie SiO_2 , sondern Silikate oder das Carbonat.

In dem untersuchten Temperaturgebiet kann die Menge des in der flüssigen Phase im Gleichgewicht sich befindlichen Carbo-

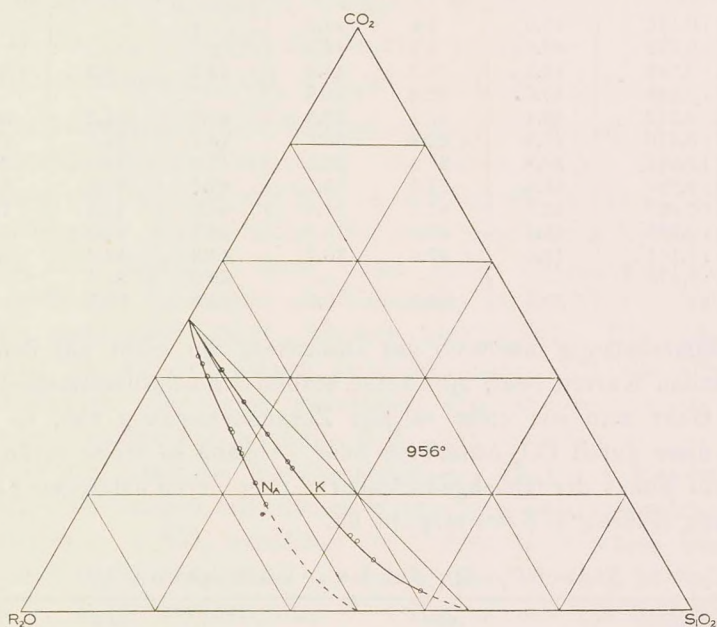


Fig. 14. Das Dreiecksdiagramm zeigt die Kurven der relativen molekularen Konzentrationen der bei 956° im Gleichgewicht sich befindlichen Schmelzen an R_2O , SiO_2 und CO_2 ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$).

nates noch eine ganz bedeutende sein. Sie ist bei gleichen äußeren Bedingungen allein vom Verhältnis $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ abhängig. Wenn dieses Verhältnis das gleiche ist wie das des kieselsäurereicheren Silikats, so wird die Schmelze CO_2 -frei.

Betrachten wir nun die Fig. 13 und 14. Im molekularen Konzentrationsdreieck R_2O , SiO_2 , CO_2 sind für 898 und 956° die Kurven des homogenen ternären Gleichgewichtes eingezeichnet. (K die Kurven für das System K_2O , SiO_2 , CO_2 ; Na für Na_2O , SiO_2 , CO_2 ; Li für Li_2O , SiO_2 , CO_2). (Siehe auch die Tabellen auf S. 268.)

Wie man sieht, gibt es beim Drucke von 1 Atmosphäre für jede Temperatur in dem zugehörigen System eine einzige Reihe von Zusammensetzungen längs einer einfachen Kurve, die ein ternäres Gleichgewicht in der flüssigen Phase darstellen. Irgend eine andere

K₂O—SiO₂—CO₂ (Druck 1 Atmosphäre CO₂).

Verhältnis K ₂ O : SiO ₂ (Molekular)	898° Mol-% in der Schmelze			956° Mol-% in der Schmelze		
	K ₂ O	SiO ₂	CO ₂	K ₂ O	SiO ₂	CO ₂
1 : 0.113	49.6	5.6	44.8			
1 : 0.122	49.6	6.1	44.3			
1 : 0.187	49.2	9.2	41.6	49.5	9.3	41.2
1 : 0.248	49.0	12.1	38.9			
1 : 0.312	48.4	15.1	36.5	49.0	15.2	35.8
1 : 0.470	47.5	22.3	30.2	48.2	21.5	29.3
1 : 0.565	46.8	26.4	26.8	47.6	26.9	25.5
1 : 0.594	46.6	27.7	25.7	47.5	28.1	24.4
1 : 0.957	43.7	41.7	14.6	44.6	42.6	12.8
1 : 0.998	43.2	43.0	13.8	44.1	44.0	11.9
1 : 1.111	42.3	47.0	10.7	43.3	48.0	8.7
1 : 1.476	—	—	—	39.0	57.6	3.4
1 : 2	33.3	66.7	0.0	33.3	66.7	0.0

Zusammensetzung innerhalb des Dreieckes, die nicht auf den betreffenden Kurven liegt, gibt keine stabile Schmelzzusammensetzung an. Geht man von einer solchen Zusammensetzung aus, so wird sich diese durch CO₂-Aufnahme oder -Abgabe so lange verändern, bis ein Punkt der Gleichgewichtskurve oder deren heterogener Fortsetzung (Flüssig + Fest) erreicht ist.

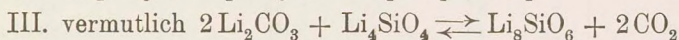
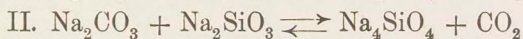
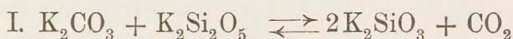
Na₂O—SiO₂—CO₂ (Druck von 1 Atmosphäre CO₂).

Verhältnis Na ₂ : SiO ₂ (Molekular)	898° Mol-% in der Schmelze			956° Mol-% in der Schmelze		
	Na ₂ O	SiO ₂	CO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	CO ₂
1 : 0.085	51.7	3.9	44.4	—	—	—
1 : 0.098	51.4	4.4	44.2	51.9	4.4	43.7
1 : 0.112	51.4	5.8	42.8	51.9	5.9	42.2
1 : 0.140	51.4	7.2	41.4	—	—	—
1 : 0.143	51.3	7.4	41.3	52.1	7.6	40.3
1 : 0.191	51.7	9.9	38.4	—	—	—
1 : 0.287	—	—	—	53.3	15.7	31.0
1 : 0.302	—	—	—	53.2	16.1	30.7
1 : 0.344	—	—	—	53.6	18.6	27.8
1 : 0.353	—	—	—	53.7	19.3	27.0
1 : 0.428	—	—	—	54.2	23.9	21.9
1 : 0.495	—	—	—	54.5	27.2	18.3
1 : 1 (fest)	50.0	50.0	0.0	50.0	50.0	0.0

Die Gleichgewichtskurven haben die Form von Löslichkeitskurven mit CO₂ als Pol. Tatsächlich geben sie ja auch, obschon durch die Bildung von Carbonat eine Komplikation eintritt, die Menge des in den Schmelzen vorhandenen CO₂ an.

Haben wir so das Gemeinsame hervorgehoben, so wollen wir uns nun den Verschiedenheiten zuwenden.

Die quantitativen Unterschiede finden ihren Ausdruck in dem Auftreten verschiedener Verbindungen, wie aus folgender Zusammenstellung der Gleichgewichte hervorgeht



Die kieselsäurereichere Verbindung in jedem System ist zugleich die kieselsäureärmste Verbindung, die durch bloßes Zusammenschmelzen von Carbonat und SiO_2 bei den betreffenden Temperaturen rein dargestellt werden kann. So kann man reines K_2SiO_3 oder Na_4SiO_4 oder $\text{Li}_8\text{SiO}_6(?)$ nicht durch bloßes Zusammenschmelzen der betreffenden Carbonate mit Kieselsäure in der Nähe von 1000° erhalten, wohl aber $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 und Li_4SiO_4 . Das findet in den Fig. 13 und 14 seinen Ausdruck darin, daß die Gleichgewichtskurven oder deren metastabile Fortsetzungen zu den betreffenden Punkten auf der Seite $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ hingehen.

K_2O gibt somit die kieselsäurereichste, Li_2O die kieselsäureärmsten Verbindungen, mit anderen Worten beim Zusammenschmelzen von Carbonat + SiO_2 verdrängt im Gebiet der ternären Gleichgewichte SiO_2 im Kalisystem $\frac{1}{2}$ —1 Äquivalent von CO_2 , im Natronsystem 1—2, im Lithiumsystem 2—4 Äquivalente. Die Reihenfolge der Alkalioxyde ist dieselbe, wie die in bezug auf die Größe der Dissoziation in der Schmelze, d. h. die Carbonate, die für sich allein durch Dissoziation in der flüssigen Phase mehr CO_2 verlieren, lassen auch bei SiO_2 -Zusatz mehr Kohlensäure verdrängen. Bemerkenswert ist, daß in der Reihenfolge K_2O , Na_2O , Li_2O das kieselsäureärmere Silikat des vorangehenden, zugleich das kieselsäurereichere Silikat des nachfolgenden Systemes ist. Temperaturerhöhung bei konstantem Druck begünstigt in allen drei Systemen das kieselsäureärmere Silikat, was natürlich gleichbedeutend mit einer stärkeren CO_2 -Verdrängung ist.

Es mag noch von Interesse sein, die älteren vorhandenen Daten im Lichte unserer Untersuchungen zu betrachten. Stets sind Carbonate mit SiO_2 (meist amorph) zusammengeschmolzen worden. Berechnen wir, soweit dies die Autoren nicht selbst getan haben, den Verlust von CO_2 in Äquivalentprozenten von SiO_2 .

SCHEERERS Versuche sind unter offener Flamme im bedeckten Platintiegel vorgenommen worden. Der Partialdruck der CO_2 ist somit unbekannt, aus früher erwähnten Gründen wird er aber nicht

SCHEERER, *Ann. Chem. Pharm.* 116 (1860), 129. 151. $K_2CO_3 + SiO_2$.

Ursprüngl. SiO_2 - Gehalt in Mol.-%	SCHEERER: Rotglut	NIGGLI: 956°	SCHEERER: Gelbglut
3	114	96	129
14.3	94	89	107
20.0	89	87	104
33.3	81	83	99
50.0	76	73	83
60	61	61.5	—

SCHEERER, *Ann. Chem. Pharm.* 116 (1860), 129—151. $Na_2CO_3 + SiO_2$.

Ursprüngl. SiO_2 - Gehalt in Mol.-%	SCHEERER: Rotglut Äquivalentverlust	NIGGLI: 956° Äquivalentverlust	SCHEERER: Gelbglut Äquivalentverlust
3	—	193	197
9.9	—	171	186
14.3	150	156	178
20	135	145	168
33.3	110	134	138
50	99	100	100
60	sämtl.	sämtl.	sämtl.

von großem Einfluß sein. Die Werte, die wir bei 956° erhalten haben, lassen sich mit denen von SCHEERER vergleichen, sie liegen ungefähr zwischen denen von Rotglut und Gelbglut. Der „Gang“ ist beiderorts derselbe, doch sieht man deutlich, daß bei kieselsäureärmeren Mischungen in SCHEERERS Versuchen die gleichzeitige Verdampfung eine Rolle spielte; nur so erklären sich Werte größer als 100 im System $K_2CO_3 + SiO_2$.

MALLARD¹ fand im System $Na_2CO_3 + SiO_2$ den Verlust von CO_2 in Äquivalentprozenten von SiO_2 bei drei verschiedenen Temperaturen wie folgt.

SiO_2 -Gehalt in Molproz. = 20. Dunkelrotglutverlust = 107, Rotglut 129, höhere Temperatur 148.

SiO_2 -Gehalt in Molproz. = 8.7. Dunkelrotglut 116, Rotglut 143.

Seine mittlere Temperatur war somit etwas niedriger als 900°, seine höchste Temperatur ca. 950°.

Über WITTORFS Angaben sprachen wir bereits; was dort nicht richtig war, ist die Temperaturbestimmung, die 50—100° zu tief angegeben wird.

Die Abweichungen der älteren Versuche sind daher derart, daß sie sich durch die bei den betreffenden Versuchsanordnungen notwendigerweise auftretenden Fehlerquellen erklären lassen.

¹ E. MALLARD, *Ann. chim. phys.* [4] 28 (1873), 28. 250.

² N. M. VON WITTORF, *Z. anorg. Chem.* 93 (1904), 187.

Sowohl vom petrologischen Standpunkt, wie auch in Rücksicht auf die Kenntnis der gesamten *P-T-X*-Figur der Systeme Alkalioxyd-SiO₂-CO₂ wäre es von großem Interesse, Versuche bei sehr stark erhöhter Konzentration des CO₂ in der Gasphase (hoher Druck) vorzunehmen. Doch wird hier die Fixierung des Zustandes erhebliche Schwierigkeiten darbieten. Wir haben daher die Absicht, vorerst die entsprechenden Systeme R₂O—TiO₂—CO₂, sowie die korrespondierenden Alumosilikatsysteme zu studieren. In bezug auf die letzteren (Alkalicarbonat, SiO₂, Al₂O₃) sind bereits einige interessante Daten erhalten worden.

Die Systeme leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponenten als Prototypen des Magmas.

Betrachten wir ganz allgemein das System: Alkalioxyd—SiO₂—CO₂, so sehen wir, daß hier ein ternäres System zweier schwerflüchtiger und einer leichtflüchtigen Komponente vorliegt. Es sind das Systeme, die erst durch neuere die Untersuchungen unserem Verständnis nähergerückt worden sind. Es ist nun von mir schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß komplizierte Systeme dieser Art im Magma eine große Rolle spielen. Ein ganz analoges System: HgBr₂—HgJ₂—SO₂ gab früher ebenfalls zu einigen Untersuchungen Anlaß, die vorläufig infolge technischer Schwierigkeiten nicht weiter fortgeführt werden konnten. Man könnte diese beiden Systeme, unter vollständiger Berücksichtigung der viel komplizierteren Bedingungen im Magma, als Prototypen magmatischer Systeme bezeichnen. Daß dabei die leichtflüchtigen Bestandteile SO₂ und CO₂ zugleich magmatische „Gasmineralisatoren“ sind, ist ein glücklicher Zufall, hat aber prinzipiell nichts zu sagen.

Wir wollen die beiden nur partiell untersuchten Systeme kurz miteinander vergleichen.

Das eine System: HgBr₂—HgJ₂—SO₂ wurde bei relativ hohem SO₂-Druck (70 bis ca. 100 Atmosphären) untersucht. Es zeigte sich, daß in den Schmelzen der relativ schwerflüchtigen Bestandteile SO₂ in freier Form gelöst ist und somit deren Schmelzpunkt erniedrigt. Die mit den Schmelzen oder bei niedrigeren Temperaturen mit Fest koexistierende gasförmige Phase enthielt ganz beträchtliche Mengen von HgBr₂ und HgJ₂ in Lösung.

Das zweite System: R₂O—SiO₂—CO₂ wurde bei Atmosphärendruck untersucht. Auch hier war der leichtflüchtige Bestandteil (in viel größerem Maße) im Schmelzfluß vorhanden, allein nicht in

freier Form, sondern als Verbindung. Die Möglichkeit, daß CO_2 auch in freier Form in der Schmelze erscheinen kann, nimmt selbstverständlich (nach dem HENRYSchen Gesetz) mit zunehmendem Gasdruck zu, so daß in dieser Beziehung nichts dagegen spricht, daß das zweite System dem ersten sich analog verhält. Beiderorts war die Temperatur weit über der unären kritischen Temperatur des leichtflüchtigen Bestandteiles.

Man sieht somit hier zwei der wichtigsten Faktoren, die die leichtflüchtigen Komponenten in die Schmelzen der schwerflüchtigen Bestandteile bringen, der eine ist erhöhter Druck (= erhöhte Gas-konzentration), der andere ist die Bildung von relativ schwerflüchtigen Verbindungen. Beide Faktoren sind im Magma, besonders im intrusiven Magma wirksam, und ein großer Teil der so lange als „mystisch“ angesehenen Rolle der Gasmineralisatoren im Magma ist im Prinzip auf diese zwei Faktoren zurückzuführen.

Im Schmelzfluß, verhalten sich diese Bestandteile wie die anderen, nur ist ihre Konzentration infolge der intensiven Wechselwirkung mit der Gasphase eine durch Druck und Temperaturverschiebungen viel beweglichere als die der anderen Komponenten. Gerade diese „Beweglichkeit“ ist es, die dem magmatischen Schmelzfluß ein besonderes Charakteristikum verleiht und die sicherlich auch in den mannigfaltigen Wirkungen desselben (Eruptionsfähigkeit, Differentiation usw.) zum Ausdruck kommen wird.

Zum Schlusse drängt es mich, dem Direktor des Geophysikalischen Laboratoriums, Herrn Dr. A. L. DAY, für das liebenswürdige und weitgehende Entgegenkommen, das mir während meines Aufenthaltes in Washington zuteil wurde, recht herzlich zu danken. Zu besonderem Dank bin ich auch Herrn Dr. J. JOHNSTON verpflichtet, in dessen Abteilung die Untersuchung vorgenommen wurde, und mit dem ich manche wertvolle Diskussion hatte. Herr Dr. C. N. FENNER hatte die Güte, die optischen Untersuchungen vorzunehmen, wofür ich ebenfalls bestens danke. Aber auch meinen Freund Dr. H. S. WASHINGTON, möchte ich für manche interessante und schöne Stunde meinen herzlichsten Dank wissen lassen.

Washington D. C., Geophysikalisches Laboratorium, Carnegie-Institut, Juni 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1913.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Rudolf Arendt

Technik der anorganischen Experimentalchemie

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente.

Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage

von

Dr. L. Doermer,

Oberlehrer an der Oberrealschule vor dem Holstentore in Hamburg.

XXXVI, 1010 S. mit 1075 Abbildungen im Text. 1910. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Aus dem Vorwort zur vierten Auflage.

In der neuen Auflage ist die Zahl der Versuche erheblich vermehrt worden; qualitative Versuche nach LÜPKE, OHMANN u. a., quantitative nach FR. C. G. MÜLLER, P. RISCHBIETH, H. REBENSTORFF u. a. sind besonders berücksichtigt. Auch Versuche mit flüssiger Luft, Acetylen, Calcium u. a. sind neu hinzugekommen. Dabei sind auch Versuchsanordnungen aufgenommen worden, die in der vorigen Auflage keinen Platz gefunden hatten. An der bewährten Arendtschen Stoffanordnung ist nichts geändert, zumal eine andere Einteilung die Zerstückelung des Buches zur Folge gehabt haben würde. Durch ein ausführliches und bedeutend erweitertes Register ist man auch so in der Lage, alles Gewünschte mühelos und sicher aufzufinden.

Zeitschrift für Elektrochemie: Die bekannte und vielbenutzte Arendtsche Technik der Experimentalchemie ist in drei Auflagen erschienen. Im Jahre 1902 ist ihr verdienstvoller Verfasser gestorben. Die Verlagsbuchhandlung hat die Bearbeitung der vierten Auflage Herrn Doermer übertragen und damit, wie der Erfolg zeigt, eine vorzügliche Wahl getroffen. Doermer hat sich seiner Aufgabe mit sichtlicher Liebe zur Sache gewidmet und war dabei durch reiche eigene Erfahrung, durch rege persönliche Beziehungen zu sachverständigen Fachgenossen und durch einen sicheren Blick für das wirklich Praktische unterstützt. Vieles in dem Buch ist vollkommen neu, aber die alte Anordnung und der Charakter des Ganzen ist geblieben. Die engere Fassung des Titels entspricht dem tatsächlichen Inhalt auch der früheren Auflagen. Das Werk ist nach wie vor in erster Linie für die Lehrer und Lehramtskandidaten höherer Schulen und Fachschulen bestimmt. Die vom Verfasser im Vorwort geäußerte Hoffnung, daß das Werk, wie bisher so auch fernerhin, bei der Vorbereitung von Hochschulvorlesungen von Nutzen sein werde, wird sich aber zweifellos in reichem Maße erfüllen. Jeder chemische Vorlesungsassistent und Präparator sollte sich mit dem Werk aufs genaueste vertraut machen.

Julius Tafel.

Monatshefte für den naturwissenschaftlichen Unterricht: Die ausgezeichnete Technik der anorganischen Experimentalchemie von Arendt, das Standard work für unseren Schullaboratoriumsbetrieb, liegt in neuer und stark vermehrter Auflage vor. Die Vermehrung beruht einmal auf der Einfügung eines auch für die Schulen zeitgemäßen Kapitels unserer Wissenschaft, nämlich der physikalischen Chemie, sodann in der Hinzufügung eines Abschnittes über Projektionsapparate, über elektrische Öfen, Thermoskope und einer großen Anzahl neuer qualitativer wie quantitativer Versuche. Ganz erheblich verbessert ist u. a. der allgemeine Teil in bezug auf Einrichtung und Ausstattung chemischer Schulräume, der außerdem mit Plänen von zeitgemäßen Laboratoriumseinrichtungen (chemische Räume des Realgymnasiums des Johanneums in Hamburg, der Oberrealschule in Mainz, des Friedrich-Realgymnasiums in Berlin, der Oberrealschule v. d. Holstentore in Hamburg usw.) versehen ist.

Bastian Schmid.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich“ und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von **Dr. Carl Arnold**, Professor der Chemie in Hannover.

Vierzehnte, verbesserte und ergänzte Auflage. XII u. 574 S. 1913. Geb. M. 7.50.

Durch sein über 8500 Nachweise enthaltendes Register auch ein vorzügliches, kaum versagendes Nachschlagebuch.

Pharmazeutische Zeitung: Wenn ein Buch innerhalb von knapp 25 Jahren 13 Auflagen erlebt hat, wenn es zahlreichen Generationen von Pharmazeuten, Chemikern, Medizineren usw. ein Führer bei ihren Anfangsstudien auf dem Gebiete der Chemie gewesen ist, dann braucht man einer neuen Auflage desselben kaum noch ein Wort der Empfehlung mit auf den Weg zu geben. Es sei hier nur noch auf den ausgezeichneten allgemeinen Teil hingewiesen, sowie auf das sehr sorgfältig bearbeitete Inhaltsverzeichnis, welches ermöglicht, das Buch gelegentlich auch als Nachschlagewerk zur schnellen Orientierung zu verwerten.

Deutsche tierärztliche Wochenschrift: Weit über den kleinen Kreis der Tierärzte hinaus zeichnet sich, obgleich völlig umgearbeitet, gleich ihren Vorläuferinnen durch leicht faßliche Darstellung, Klarheit des Ausdrucks und Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben aus. Besonders zu erwähnen ist die Einreihung einer Anzahl neuer technischer Darstellungsmethoden, sowie die ausführliche Behandlung der Tier- und Pflanzenchemie. Einen besonderen Vorzug verleiht dagegen dem an sich sehr ausführlichen Repetitorium das ebenso umfangreiche wie sorgfältig bearbeitete Register, welches das Buch geeignet macht, gelegentlich die Stelle eines Nachschlagewerkes zu vertreten.

Die 14. Auflage ist wiederum zeitgemäß ergänzt und umgearbeitet; Tier- und Pflanzenchemie sowie neuere technische Darstellungsmethoden sind besonders berücksichtigt. Dem umfassenden Wort- und Sachregister, durch das es als Handbuch so wertvoll wird, ist die bewährte Sorgfalt zuteil geworden.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Die neueste Auflage des Arnoldschen Repetitoriums zeichnet sich, obgleich völlig umgearbeitet, gleich ihren Vorläuferinnen durch leicht faßliche Darstellung, Klarheit des Ausdrucks und Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben aus. Besonders zu erwähnen ist die Einreihung einer Anzahl neuer technischer Darstellungsmethoden, sowie die ausführliche Behandlung der Tier- und Pflanzenchemie. Einen besonderen Vorzug verleiht dagegen dem an sich sehr ausführlichen Repetitorium das ebenso umfangreiche wie sorgfältig bearbeitete Register, welches das Buch geeignet macht, gelegentlich die Stelle eines Nachschlagewerkes zu vertreten.

Österr. Monatsschrift für Tierheilkunde: Das Arnoldsche Buch enthält neben den früher allgemein üblichen beiden Hauptteilen der anorganischen und der organischen Chemie einen an die Spitze gestellten Abriß der sogenannten „Allgemeinen Chemie“, der in zwei Abschnitten, „Stöchiometrie“ und „Verwandtschaftslehre“ die wichtigsten praktischen und theoretischen Ergebnisse der oben näher gekennzeichneten Forschungen enthält. Wie da oft in ein paar knappen Sätzen relativ schwierige Fragen einfach, klar und überzeugend behandelt und gelöst werden, darin zeigt sich so recht die übrigens schon längst allgemein geschätzte Arnoldsche Darstellungskunst. Es ist eigentlich wohl überflüssig, zu erwähnen, daß in sachlicher Beziehung das Buch dem jüngsten Stand der Wissenschaft entsprechend, überall Ergänzungen erfahren hat, so daß z. B. ein durch Kürze und Vollkommenheit geradezu mustergültiges Kapitel über die gerade für die Medizin so hervorragend wichtigen kolloiden Lösungen und eine sehr lesenswerte Beschreibung der neu entstandenen Radiochemie (Chemie der sogenannten radioaktiven Stoffe) dem Buch eingefügt ist.

In ähnlich mustergültiger Weise ist auch die „anorganische“ und die naturgemäß den meisten Raum einnehmende „organische Chemie“ bearbeitet und überall durch Ergänzungen dem neuesten Stande der Forschung angepaßt.

Einen besonderen Vorzug des Buches bildet das ungemein sorgfältig angelegte, sehr ausführliche alphabetische Sachregister, das mit seinen mehr als 8500 Stichwörtern es ermöglicht, das „Repetitorium“ auch als bequemes Handbuch zur raschen Orientierung über alle dem Praktiker aufstoßenden chemischen Fragen zu benutzen.